ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Chemiker und Chemikerinnen, die durch ihre Leistungen vorwärts kommen wollen, gehen in ein Werk der chemischen Großindustrie. Bewerber aus der Mineralölbranche werden bevorzugt. Ausführliche Angebote mit handschriftlichem Lebenslauf, Zeugnisabschriften usw. erbeten unter **Nr. OS 5693** an Werbegesellschaft H. L. Riese K. G., Berlin W 8, Unter den Linden 43—45.

Rosenthal Laboratoriums PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Mackredwitz / Bayr. Ostm.

Kupfer im technischen Eisen

Von

Dr.-Ing. habil.

Heinrich Cornelius

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V., Berlin-Adlershof

(Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band IV)

Mit 165 Abbildungen. V, 225 Seiten. 1940

RM 27.—; Ganzleinen RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,
Düren (Rhld.)

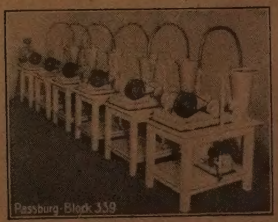
Spezialfabrik für Filtrierpapiere

liefern **Filtrierpapiere,**
Rund- und Faltenfilter,
aschenfreie Filter
in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80

Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem



Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München

Zum qualitativen Nachweis der Kieselsäure und der Flußsäure mit Hilfe der Tetrafluorid- und der Öltropfenprobe.

Von

Renate Albrecht und Hilmar Bast.

[Eingegangen am 19. November 1942].

1. Kieselsäure.

Bei der Durchführung der qualitativen Analyse in unserem analytischen Praktikum hatte sich die Prüfung auf Kieselsäure mit der Tetrafluoridprobe häufig als unzuverlässig erwiesen, d. h. sie verlief negativ, obwohl bekannt war, daß die untersuchten Substanzen Kieselsäure enthielten. Es erschien uns daher angebracht, eine systematische Prüfung der Probe vorzunehmen.

Bekanntlich geht die Reaktion nach folgendem Schema vonstatten:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2F_2 \quad (1)$$

$$SiO_2 + 2\,H_2F_2 \longrightarrow SiF_4 + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$SiF_4 + 3\,H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + 2\,H_2F_2 \quad (3)$$

$$SiF_4 + H_2F_2 \longrightarrow H_2(SiF_6) \quad (4)$$

In den Lehrbüchern [W. Biltz[1]), W. Böttger[2]), W. Jander[3]), F. P. Treadwell[4])] werden verschiedene Ausführungsformen der Tetrafluoridprobe empfohlen. Wir haben bei unseren Versuchen zunächst die bei uns übliche Methode mit Hilfe eines Bleitiegels und des zu beobachtenden weißen Fleckes auf schwarzem Filtrierpapier nach W. Biltz[1])

Diesem Heft liegt das Namen- und Sach-Verzeichnis für den Band 124 bei.

scheidung der weißen Kieselsäure auf dem schwarzen Filtrierpapier als Nachweis angesehen wird. Allerdings stehen dazu im Widerspruch die Angaben von Treadwell[1]), die auf Untersuchungen von K. Daniel[2]) zurückgehen. Daniel[3]) schreibt einen 3fachen Überschuß an CaF_2 vor und warnt vor allem, einen Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure, sogenannte gefällte Kieselsäure, zu verwenden[4]), da in diesem Fall nichtflüchtiges Oxyfluorid entstehen und dieses sich dem Nachweis entziehen soll. An anderer Stelle heißt es: „Bei Anwendung relativ geringer Mengen gefällter Kieselsäure zum Nachweis verhältnismäßig großer Fluormengen gelingt die Probe natürlich sehr leicht“[5]) oder: „Die Tetrafluoridprobe versagt bei Anwesenheit größerer Fluoridmengen nie“[6]). Diese Bemerkungen verleiten dazu, bei Anstellung der Probe stets für einen Überschuß an CaF_2 Sorge zu tragen und ein Mißlingen nie in diesem Überschuß zu suchen.

Zur Klärung dieser Frage haben wir eine Versuchsreihe durchgeführt, in der das Verhältnis SiO_2:CaF_2 so variiert wurde, daß am Anfang der Reihe die Kieselsäure und am Ende das Calciumfluorid in großem Überschuß gegenüber dem anderen Partner vorlag. Wir bedienten uns dabei der oben angeführten Methode, erwärmten jedoch nicht. Die im Bleitiegel zur Reaktion gebrachte Menge des Gemisches $SiO_2 \cdot CaF_2$[7]) wurde mittels einer kleinen Mensur konstant gehalten, sie entsprach ungefähr einer Spatelspitze. Die konz. Schwefelsäure wurde jedesmal abgemessen, da bekannt war, daß ein Mißlingen der Probe auch auf zu viel Schwefelsäure beruhen kann[8]). Wir setzten jedesmal 0,2—0,3 *ccm* zu. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe (Versuchsreihe I) sind in Tabelle I zusammengestellt, und man erkennt daraus, daß bis zu dem Verhältnis 1 Mol SiO_2:11 Molen CaF_2 die Reaktion stets positiv verläuft. Bei dem Verhältnis 1 Mol SiO_2:13 bis 18 Molen CaF_2 verlief die Reaktion meist negativ. Wir haben dieses Gebiet in Tab. I (S. 323) deshalb als unsicher bezeichnet. Als Erklärung für diesen Befund konnten wir nachweisen, daß unsere oben ausgesprochene Vermutung bezüglich des Versagens der Probe bei zu großem CaF_2-Überschuß zu Recht besteht und die Reaktion tatsächlich bis zur Kieselfluorwasserstoffsäure geht, denn beim Auffangen der dem Reaktionsgemisch entweichenden Gase in einem Wassertropfen

---

[1]) a. a. O., S. 422. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. 38, 257, 299ff. (1904). — [3]) a. a. O., S. 303. — [4]) a. a. O., S. 300. — [5]) K. Daniel, a. a. O., S. 300. — [6]) F. P. Treadwell, a. a. O., S. 422. — [7]) Das Gemisch wurde stets volumenmäßig hergestellt, und zwar so, daß beispielsweise bei dem Verhältnis SiO_2: $CaF_2 = 1:10$ eine Mensur SiO_2 und 10 Mensuren CaF_2 miteinander vermengt wurden. Das Gemisch SiO_2:$CaF_2 = 1:{}^1/_{10}$ wurde durch Mischen von 10 Mensuren SiO_2 und 1 Mensur CaF_2 hergestellt usw. Von diesen Gemischen wurde jedesmal nur 1 Mensur entnommen und zur Reaktion gebracht. Die Molverhältnisse wurden unter Zugrundelegung der Mensurgewichte berechnet. — [8]) K. Daniel, a. a. O., S. 304.

ließen sich mit schwach salzsaurer $BaCl_2$-Lösung die charakteristischen Krystalle von $BaSiF_6$[1]) erzeugen.

Tabelle I.

Untersuchung der Tetrafluoridprobe mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Kieselsäure (Präparat A, 11% H_2O enthaltend) und Calciumfluorid.

Volumenverhältnisse $SiO_2:CaF_2$	Molverhältnisse $SiO_2:CaF_2$	Befund*) mit Papier	mit Stab
$1:^1/_{65}$	$1:^1/_{30}$	—	—
$1:^1/_{45}$	$1:^1/_{20}$	—	+
$1:^1/_{30}$	$1:^1/_{13}$	+	+
$1:^1/_{20}$	$1:^1/_{9}$	+	+
$1:^1/_{15}$	$1:^1/_{7}$	+	+
$1:^1/_{10}$	$1:^1/_{5}$	+	+
$1:^1/_{5}$	$1:^1/_{2}$	+	+
$1:^1/_{2}$	1:1	+	+
1:1	1:2	+	+
1:2	1:4	+	+
1:4	1:9	+	+
1:5	1:11	+	+
1:6	1:13	unsicher	(+)
1:8	1:18	unsicher	(+)
1:10	1:22	—	(+)
1:11	1:24	—	(+)
1:15	1:33	—	(+)
1:17	1:37	—	(+)
1:25	1:55	—	(+)
1:30	1:66	—	(+)
1:40	1:88	—	unsicher
1:45	1:99	—	—

*) + bedeutet Kieselsäureabscheidung am Papier oder Stab,
(+) bedeutet positive $Ba(SiF_6)$-Probe.

Im einzelnen führten wir den Versuch wie folgt aus: Ein schwarzer Kautschukstab mit einem Tropfen Wasser wurde direkt über das Reaktionsgemisch im Bleitiegel gehalten; mit einem zweiten Kautschukstab wurde der Tiegelinhalt öfters umgerührt. Das Umrühren ist sehr zweckmäßig und gestaltet die Reaktion empfindlicher. Nach etwa 1 Min. wurde der Tropfen auf einen Objektträger aus Acetylcellulose[2]) gebracht und 1 Tropfen 2 n-Salzsäure und 1 Tropfen n-$BaCl_2$-Lösung zugefügt; unter einem einfachen Winkelschen Mikroskop wurden die sich bald aus-

[1]) W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Tafel 35 (1934). — [2]) In Ermangelung von diesen kann man auch mit Cellophan überzogene Glasobjektträger benutzen.

scheidenden Krystalle beobachtet. In extremen Fällen erfolgt die Ausscheidung erst nach ¼ Stde. Es erwies sich als vorteilhaft, um den Zeitpunkt des günstigsten Reaktionsverlaufes zu erfassen, diese Tropfenoperation am Kautschukstab einige Male zu wiederholen und jedesmal auf dem Objektträger zu untersuchen.

Wir konnten auf diese Weise auch in den Fällen, wo die normale Tetrafluoridprobe bereits versagte (Grenzmolverhältnis $SiO_2:CaF_2 = 1:13$ bis 18) die Reaktion bis zu einem Molverhältnis von $SiO_2:CaF_2 = 1:66$ noch positiv gestalten. Es empfiehlt sich also in Zweifelsfällen die beschriebene Variante anzuwenden und eine Untersuchung des Tropfens auf Silicofluorid anzuschließen[1]). Selbstverständlich dürfen keine Objektträger aus Glas verwendet werden, da bei deren Verwendung, wie wir uns überzeugen konnten, auch bei Abwesenheit von SiO_2 im Analysenmaterial die Proben positiv wurden.

Diese Ausführungen zeigen also, daß der positive Verlauf der Tetrafluoridprobe in der üblichen Art mit schwarzem Papier in erster Linie gefährdet ist, wenn ein zu großer Überschuß an CaF_2 genommen wird. Obwohl das Zahlenverhältnis, bei dem erstmalig unsichere Reaktion auftritt, relativ extrem erscheint (1 Mol SiO_2:13 Molen CaF_2), so tritt dieser Fall in der Praxis jedoch ziemlich leicht ein, denn der in den allermeisten Fällen verwendete Flußspat hat eine ziemlich große scheinbare Dichte (siehe Tabelle II).

Tabelle II.

Zusammenstellung der Mensurgewichte (scheinbare Dichte).

Substanz	Mensurgewicht in Milligrammen
Calciumfluorid	170
Seesand	400
Kieselsäure A mit ~ 11% Wasser	60
Kieselsäure B wasserfrei	150
Kieselsäure C mit ~ 42% Wasser	130
Dörentruper Krystallquarzmehl Nr. 12	170
Bariumsilicofluorid	370
Natriumsilicofluorid	350
Borax	170

So entspricht beispielsweise das Molverhältnis $SiO_2:CaF_2 = 1:13$ einem Volumenverhältnis 1:6. Da man die zuzusetzende Menge an Flußspat nach dem Augenmaß dosiert (1 Messerspitze oder 1 Spatelspitze), so kann sehr leicht ein großer Überschuß gegenüber der Kieselsäure, die

[1]) Siehe auch W. Biltz, a. a. O., S. 45f.

ja nur als einer von vielen Bestandteilen in der Analyse vorliegt, herauskommen. Tatsächlich gelang es uns, in vielen Fällen bei erstmaligem Versagen des Kieselsäurenachweises (nach der Papiermethode) diesen sofort zu erhalten, wenn wir die Probe nochmals mit einer geringeren Flußspatmenge (etwa der Hälfte oder einem Viertel) anstellten. Gelegentlich konnte auch sofort bei Beginn der Reaktion bei guter Beobachtung des Wassertropfens am Kautschukstab ein weißer Kranz feiner Kieselsäurepartikelchen beobachtet werden. Nach einigen Sekunden war dieser jedoch wieder verschwunden und der Tropfen blieb endgültig klar. Auch diese Beobachtung unterstützt unsere Behauptung, daß die Reaktion bei CaF_2-Überschuß sich vorwiegend nach Gleichung (4) (S. 321) und nur spärlich und kurz am Anfang nach Gleichung (3) vollzieht. Um noch eindeutiger beweisen zu können, daß es die aus dem überschüssigen Calciumfluorid stammende Flußsäure ist, die die Abscheidung der Kieselsäure verhindert bzw. wieder rückgängig macht, stellten wir noch folgenden Versuch an: Wir nahmen ein Gemisch der für die Tetrafluoridprobe optimalen Reaktionsbedingungen (1 Mol SiO_2 und 2 Mole CaF_2) und legten statt des Wassertropfens 1 Tropfen Flußsäure verschiedenster Konzentration am Kautschukstab vor. Dabei konnten wir feststellen, daß bei einer gewissen Konzentration der Flußsäure (4fach normal) die Trübung des Tropfens undeutlich wurde und bei noch stärkerer Konzentration ausblieb. Ergebnisse siehe Tabelle III.

Tabelle III.
Einfluß der Flußsäurekonzentration im Wassertropfen auf die SiO_2-Abscheidung.

Konzentration der Flußsäure	Befund	Konzentration der Flußsäure	Befund
0,1 n	+	4 n	unsicher
0,2 n	+	5 n	—
n	+	10 n	—
2 n	+		

Es interessierte nun noch, auch das andere Ende der Reihe, also bei Kieselsäureüberschuß, zu studieren. Hier beobachteten wir erstmaliges Aussetzen der Reaktion bei Anwendung der Papiermethode bei dem Molverhältnis ($SiO_2 : CaF_2 = 1 : {}^1/_{20}$) und unter Anwendung der Kautschukstabmethode bei $1 : {}^1/_{30}$. Daß die Stabprobe empfindlicher ist, hat seinen Grund darin, daß man mit dem Stab in den Tiegel hinein, d. h. näher an die Reaktionsoberfläche heran kann, wo die SiF_4-Konzentration größer ist.

Als Material für die eben beschriebene Versuchsreihe diente eine gefällte Kieselsäure von Gehe mit 11—12% Wasser (von uns als Kiesel-

säure A bezeichnet). Sie erwies sich, wie die Versuche zeigten, als sehr reaktionsfähig und daher für die Tetrafluoridprobe als geeignet. Da aber Daniel die gefällte Kieselsäure wegen der angeblichen Oxyfluoridbildung ausdrücklich verwirft, war es angezeigt, diesem Widerspruch noch einige Beachtung zu schenken. Es konnte ja sein, daß unsere Ergebnisse der Versuchsreihe I, bei der die verschiedensten Mischungsverhältnisse mit gefällter Kieselsäure so befriedigende Resultate lieferten, darauf gegründet waren, daß gerade diese bestimmte, gefällte Kieselsäure sich so günstig verhielt, während unter anderen Bedingungen gefällte und getrocknete kein oder nur beschränkt SiF_4 liefern würde, wie es von Daniel behauptet worden war. Um auch hierin Klarheit zu schaffen, haben wir noch zwei Präparate gefällter Kieselsäure anderer Zusammensetzung hergestellt. Das eine Präparat (von uns als Kieselsäure B bezeichnet) wurde aus Natronwasserglas durch Fällung mit HCl erzeugt, das Gel abfiltriert und 12 Stdn. an der Luft auf einem Tonteller getrocknet. Die Analyse ergab 42% Wasser. Das zweite Präparat (von uns als Kieselsäure C bezeichnet) wurde durch Glühen der Kieselsäure A im Simon-Müller-Ofen bei 1000° bis zur Gewichtskonstanz hergestellt, enthielt also praktisch kein Wasser mehr. Außer diesen beiden Kieselsäuren beschafften wir uns noch ein allerfeinstes Quarzmehl (Dörentruper Krystallquarzmehl Nr. 12) und gewöhnlichen Seesand. Diese vier Präparate wurden einer vergleichenden Reihenuntersuchung unterworfen. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die der Versuchsreihe I. Die Ergebnisse dieser Reihe (Versuchsreihe II) sind in Tabelle IV (S. 327) zusammengestellt.

Bei Betrachtung der Empfindlichkeitsgrenzen im Gebiet des CaF_2-Überschusses zeigt sich, daß sich die beiden gefällten Kieselsäuren fast gleich verhalten und das Grenzmolverhältnis mit dem der Kieselsäure A ziemlich gut übereinstimmt. Die Reaktion wird unsicher bei einem Molverhältnis von $SiO_2:CaF_2 = 1:\sim 10$. Ganz abweichend verhält sich der Seesand, bei dem schon ein verhältnismäßig geringer CaF_2-Überschuß (2 Mole auf 1 Mol SiO_2) genügt, um die Bildung von SiF_4 zu unterbinden. Für das andere Ende der Reihe, also Kieselsäureüberschuß, ist bemerkenswert, daß sich hier zwischen den gefällten Kieselsäuren eine graduelle Abstufung zeigt. Betrachten wir noch einmal vergleichsweise dazu Kieselsäure A, so ist das Ergebnis das folgende: Je wasserreicher eine Kieselsäure ist, um so geringer darf der Kieselsäureüberschuß sein, wenn noch SiF_4 entwickelt werden soll. Das Grenzmolverhältnis beträgt bei den wasserhaltigen Kieselsäuren ($SiO_2:CaF_2$) $1:\sim {}^1/_{25}$ und bei der wasserfreien $1:{}^1/_{90}$. Man sollte eigentlich bei der wasserfreien Kieselsäure C das gleiche Ergebnis erwarten wie für den Seesand. Eine Betrachtung der Volumenverhältnisse jedoch zeigt, daß das nicht möglich ist (die scheinbare Dichte des Seesandes ist etwa 3mal größer als die der Kieselsäure C). Bei der wasserfreien Kieselsäure setzt, ebenso wie beim Seesand, die

Tabelle IV.

Das Verhalten verschiedener Kieselsäurearten bei der Tetrafluoridprobe.

Seesand				Gefällte, wasserfreie Kieselsäure (C)				Gefällte Kieselsäure 42% H_2O (B)				Dörentruper Quarzmehl			
Volumenverhältnisse	Molverhältnisse	Befund mit Papier	Befund mit Stab	Volumenverhältnisse	Molverhältnisse	Befund mit Papier	Befund mit Stab	Volumenverhältnisse	Molverhältnisse	Befund mit Papier	Befund mit Stab	Volumenverhältnisse	Molverhältnisse	Befund mit Papier	Befund mit Stab
$1:{}^1/_{90}$	$1:{}^1/_{270}$	—	—	$1:{}^1/_{90}$	$1:{}^1/_{90}$	—	+								
$1:{}^1/_{60}$	$1:{}^1/_{180}$	+	+	$1:{}^1/_{60}$	$1:{}^1/_{60}$	unsicher	+								
$1:{}^1/_{50}$	$1:{}^1/_{150}$	+	+	$1:{}^1/_{50}$	$1:{}^1/_{50}$	+	+								
$1:{}^1/_{40}$	$1:{}^1/_{120}$	+	+	$1:{}^1/_{40}$	$1:{}^1/_{40}$	+	+	$1:{}^1/_{40}$	$1:{}^1/_{30}$	—	—				
$1:{}^1/_{30}$	$1:{}^1/_{90}$	+	+	$1:{}^1/_{30}$	$1:{}^1/_{30}$	+	+	$1:{}^1/_{30}$	$1:{}^1/_{23}$	—	+				
$1:{}^1/_{20}$	$1:{}^1/_{60}$	+	+	$1:{}^1/_{20}$	$1:{}^1/_{20}$	+	+	$1:{}^1/_{20}$	$1:{}^1/_{15}$	+	+				
$1:{}^1/_{16}$	$1:{}^1/_{48}$	+	+	$1:{}^1/_{16}$	$1:{}^1/_{16}$	+	+	$1:{}^1/_{16}$	$1:{}^1/_{13}$	+	+				
$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{30}$	+	+	$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{10}$	+	+	$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{8}$	+	+	$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{14}$	—	—
$1:{}^1/_{8}$	$1:{}^1/_{24}$	+	+	$1:{}^1/_{8}$	$1:{}^1/_{8}$	+	+	$1:{}^1/_{8}$	$1:{}^1/_{6}$	+	+	$1:{}^1/_{8}$	$1:{}^1/_{11}$	—	—
$1:{}^1/_{4}$	$1:{}^1/_{12}$	+	+	$1:{}^1/_{4}$	$1:{}^1/_{4}$	+	+	$1:{}^1/_{4}$	$1:{}^1/_{3}$	+	+	$1:{}^1/_{4}$	$1:{}^1/_{6}$	—	—
1:1	1:0,3	+	+	1:1	1:1	+	+	1:1	1:1,3	+	+	1:1	1:0,7	—	—
1:2	1:0,6	+	+	1:2	1:2	+	+	1:2	1:2,6	+	+	1:2	1:1,4	—	—
1:5	1:1,6	unsicher	(+)	1:5	1:5	+	+	1:5	1:7	+	+	1:5	1:3	—	—
1:6	1:2	unsicher	(+)	1:6	1:6	+	+	1:6	1:8	unsicher	+	1:6	1:4	—	—
1:8	1:2,6	—	(+)	1:8	1:8	unsicher	+	1:8	1:10	unsicher	(+)	1:8	1:6	—	—
1:10	1:3,3	—	(+)	1:10	1:10	unsicher	(+)	1:10	1:13	—	(+)				
1:11	1:3,6	—	(+)	1:11	1:11	—	(+)	1:11	1:14	—	(+)				
1:15	1:5	—	unsicher	1:15	1:15	—	(+)	1:15	1:20	—	(+)				
1:20	1:6,6	—	—	1:20	1:20	—	(+)	1:20	1:26	—	(+)				
1:25	1:8,3			1:25	1:25	—	(+)	1:25	1:33	—	(+)				
1:30	1:10			1:30	1:30	—	—	1:30	1:39	—	unsicher				
1:40	1:13			1:40	1:40			1:40	1:42	—	—				
1:65	1:22			1:65	1:65			1:50	1:65	—	—				

Reaktion aus bei dem Volumenverhältnis $SiO_2 : CaF_2 = 1 : 1/90$. Bei dieser Konzentration ist aber bereits bei der von uns angewendeten Gesamtmenge die Absolutmenge an CaF_2 so klein (etwas weniger als 2 *mg*), daß kein positiver Befund mehr zu erwarten ist. Wir stellten für die Stabprobe bei Anwendung eines optimalen Mischungsverhältnisses von $SiO_2 : CaF_2$ als kleinste Absolutmenge an $CaF_2 \sim 2$ *mg* fest. Es ergab sich allerdings durch spätere Versuche, daß sich die verschiedenen CaF_2-Sorten in ihrer Reaktionsfähigkeit unterschiedlich verhalten und man daher bei Anwendung eines anderen Calciumfluorids dessen Reaktionsgrenze jeweilig bestimmen muß.

Unsere Behauptung, daß die Tetrafluoridreaktion bei Anwendung wasserfreier Kieselsäurearten auf der Seite des Kieselsäureüberschusses nur dadurch ihr Ende findet, daß die Absolutmenge an CaF_2 nicht mehr zur Tetrafluoridentwicklung ausreicht, konnten wir auch dadurch erhärten, daß wir die Reihe Seesand-CaF_2 noch einmal mit einem anderen Calciumfluorid, dessen Reaktionsgrenze bei 7 *mg* lag, wiederholten. Die Ergebnisse dieser Reihe, die in Tabelle V zusammengestellt sind, zeigen, daß das theoretisch zu erwartende erstmalige Aussetzen der Reaktion bei dem Volumenverhältnis Seesand : $CaF_2 = 1 : 1/60$ (weil hier die Absolutmenge an CaF_2 gerade etwa 7 *mg* beträgt) auch tatsächlich stattfindet. Das angewendete Calciumfluorid zeigte im mikroskopischen Bild Krystalltrümmer, während das früher verwendete nur ein amorphes Pulver darstellte, woraus sich die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit leicht erklärt.

Tabelle V.

Das Verhalten eines Calciumfluorids krystalliner Struktur und hoher scheinbarer Dichte (Mensurgewicht 0,4 *g*) bei der Tetrafluoridprobe gegenüber Seesand.

Volumenverhältnisse Seesand : CaF_2	Molverhältnisse Seesand : CaF_2	Befund	
		mit Papier	mit Stab
$1 : 1/90$	$1 : 1/120$	—	—
$1 : 1/60$	$1 : 1/80$	—	unsicher
$1 : 1/40$	$1 : 1/50$	unsicher	+
$1 : 1/30$	$1 : 1/40$	+	+
$1 : 1/25$	$1 : 1/30$	+	+
$1 : 1/10$	$1 : 1/15$	+	+
1 : 1	1 : 0,7	+	+
1 : 3	1 : 2	+	+
1 : 4	1 : 3	unsicher	+
1 : 6	1 : 4	—	+
1 : 16	1 : 11	—	+

Auch war die H_2F_2-Entwicklung mit konz. Schwefelsäure des krystallinen Calciumfluorids bedeutend herabgesetzt. Es entwickelte nur langsam und schwach Fluorwasserstoff, während das amorphe Calciumfluorid das sehr rasch und reichlich tat.

Diese Versuchsergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß es lediglich der Wassergehalt der gefällten Kieselsäure ist, der bei zu großem Kieselsäureüberschuß die Tetrafluoridbildung beeinträchtigt. Wie aus Gleichung (2) ersichtlich, wird das Gleichgewicht in diesem Falle durch den Wassergehalt der Kieselsäure stärker nach links verschoben, eine Tetrafluoridbildung also unterbunden. Die Annahme der Bildung von auch sonst in der Literatur wenig gesicherten Oxyfluoriden ist also nicht notwendig.

An den Versuchsergebnissen der Tab. IV (S. 327) ist weiterhin auffällig, daß Quarzmehl unter gar keinen Umständen reagiert, eine um so erstaunlichere Tatsache, als in den Lehrbüchern[1]) stets feinstes Quarzmehl empfohlen wird. Zwar hat schon Daniel[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß Quarz durch die Mischung Flußspat-Schwefelsäure nicht angegriffen wird, also immer eine Sodaschmelze vorhergehen muß, ehe man eine erfolgreiche Tetrafluoridprobe anstellen kann; da er aber zum Fluoridnachweis als Zusatz feinstes Quarzmehl empfiehlt, muß an dieser Stelle ausdrücklich auf die negativen Befunde auch bei feinstem Quarzmehl hingewiesen werden.

Kurz zu erwähnen ist noch, daß Reihenuntersuchungen in derselben Weise wie Versuchsreihe I, wobei aber statt Kieselsäure als Versuchsobjekt $Na_2(SiF_6)$ und $Ba(SiF_6)$ genommen wurde, mit unseren anderen Versuchen durchaus im Einklang stehen. Bei der Zersetzung von Silicofluoriden entsteht ja stets auch Flußsäure entsprechend der Gleichung $Na_2(SiF_6) + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2F_2 + SiF_4$[3]). Es ist also hier ein Aussetzen der Reaktion schon bei weniger Flußspatzusatz als bei den reinen Kieselsäuren zu erwarten, da die Reaktion selbst die H_2F_2-Konzentration erhöht. Die Versuchsergebnisse (Versuchsreihe III) bestätigen diese Erwartung, wie aus Tabelle VI (S. 330) hervorgeht. Nicht ganz verständlich ist zunächst das unterschiedliche Verhalten von $Na_2(SiF_6)$ und $Ba(SiF_6)$. Während $Na_2(SiF_6)$ noch einen Zusatz von 2,4 Molen CaF_2 auf 1 Mol SiO_2 verträgt, um SiF_4 zu entwickeln, genügt bei $Ba[SiF_6]$ bereits ein Zusatz von $^1/_6$ Mol CaF_2, um die Reaktion zu unterbinden. Dieser Befund ist folgendermaßen zu erklären: $Ba(SiF_6)$ entwickelt im Gegensatz zu $Na_2(SiF_6)$ mit Schwefelsäure allein nur sehr langsam und spärlich SiF_4. Die Konzentration an SiF_4 ist also stets sehr klein gegenüber der aus dem Calciumfluorid stammenden Fluorwasserstoffsäure,

[1]) F. P. Treadwell, a. a. O., S. 423 oder W. Jander, a. a. O., S. 297. — [2]) a. a. O., S. 302 ff. — [3]) F. P. Treadwell, a. a. O., S. 428.

deren Bildung in keiner Weise durch die Anwesenheit des $Ba(SiF_6)$ beeinträchtigt wird. Man hat also hier die Bedingungen für die bevorzugte Entstehung von $H_2(SiF_6)$, so daß die Abscheidung der Kieselsäure unterbleibt (vgl. Versuchsreihe I, Tabelle I, S. 323).

Tabelle VI.

Das Verhalten von Silicofluoriden bei der Tetrafluoridprobe.

$Na_2[SiF_6]$				$Ba[SiF_6]$		
Volumenverhältnisse $Na_2SiF_6 : CaF_2$	Molverhältnisse $Na_2SiF_6 : CaF_2$	Befund mit Papier	Befund mit Stab	Volumenverhältnisse $BaSiF_6 : CaF_2$	Molverhältnisse $BaSiF_6 : CaF_2$	Befund mit Papier
$1:{}^1/_{70}$	$1:{}^1/_{58}$	+	+			
$1:{}^1/_{60}$	$1:{}^1/_{50}$	+	+			
$1:{}^1/_{50}$	$1:{}^1/_{42}$	+	+	$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{6}$	—
$1:{}^1/_{40}$	$1:{}^1/_{33}$	+	+	$1:{}^1/_{8}$	$1:{}^1/_{5}$	—
$1:{}^1/_{30}$	$1:{}^1/_{25}$	+	+	$1:{}^1/_{5}$	$1:{}^1/_{3}$	—
$1:{}^1/_{20}$	$1:{}^1/_{17}$	+	+	$1:{}^1/_{4}$	$1:{}^1/_{2}$	—
$1:{}^1/_{10}$	$1:{}^1/_{8}$	+	+	$1:{}^1/_{3}$	$1:{}^1/_{2}$	—
$1:{}^1/_{5}$	$1:{}^1/_{4}$	+	+	$1:{}^1/_{2}$	1:1	—
1:1	1:1,2	+	+	1:1	1:1,7	—
1:2	1:2,4	+	+	1:2	1:3,4	—
1:3	1:3,6	unsicher	+	1:3	1:5	—
1:5	1:6	unsicher	+	1:5	1:7	—
1:10	1:12	—	unsicher	1:10	1:17	—
1:20	1:24	—	—	1:20	1:34	—

Wir haben die Tetrafluoridprobe nun mit einer ganzen Reihe von Kieselsäureverbindungen angestellt. Folgende Substanzen wurden einer Untersuchung unterworfen: Topas, Wollastonit, Orthoklas, Lithiumglimmer, Andalusit, Chrysokoll, Hornblende, Speckstein, Petusit, Labrador, Rosenquarz, Quarzglas, Quarzgut, gewöhnliches Glas und Turmalin. Alle Substanzen außer Rosenquarz und Turmalin lieferten eine positive Tetrafluoridprobe, Quarzglas und Quarzgut allerdings eine sehr schwache. Beim Turmalin war die Frage offen, ob die Silicatkomponente selbst wie beim Quarz durch Flußsäure nicht angreifbar war, oder ob die Borsäure für die negative Reaktion verantwortlich zu machen sei.

Während es für die Glasätzprobe bekannt ist, daß sie bei Gegenwart von Borsäureverbindungen nicht ausführbar ist[1]), fanden wir bezüglich der Tetrafluoridprobe nur ganz allgemein die Hinweise 1. bei Biltz[2]): „Störend könnte nur Borsäure wirken, die in ähnlicher Weise wie Kieselsäure verflüchtigt wird" und 2. bei E. H. Riesenfeld[3]): „Bei Anwesenheit

[1]) W. Jander, a. a. O., S. 297. — [2]) a. a. O., S. 45. — [3]) Anorganisch-chemisches Praktikum, 12. Aufl., S. 286 (1934).

von viel Bor versagen die Proben 1–3." (Probe 2 ist die Tetrafluoridprobe. Auch J. A. Reich[1]) nimmt die Entstehung von Borfluorid an, sagt aber weiter, daß dieses in Wasser hydrolysiert und dadurch auf dem Filterpapier ein weißer Fleck erwartet werden müßte. Wir haben zur Klärung dieser Frage nun eine Versuchsreihe so durchgeführt, daß wir zu einem für die Tetrafluoridreaktion optimalen Mischungsverhältnis von SiO_2 und CaF_2 wechselnde Mengen Borax zusetzten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle VII. Es ist daraus ersichtlich, daß schon sehr kleine Mengen Borax sich als störend erweisen. Die Kieselsäureabscheidung unterbleibt schon bei einem Molverhältnis von CaF_2:Borax = 1:0,2. Auch Abscheidung von Borsäure konnte nicht beobachtet werden, wie weitere Versuche bewiesen, bei denen äquivalente Mengen von Borax und CaF_2 mit konz. Schwefelsäure zur Reaktion gebracht wurden. Auch die Verwendung von Bortrioxyd und wasserfreiem Borax änderte an den Ergebnissen nichts[2]).

Tabelle VII.

Einfluß von Borsäureverbindungen auf die Tetrafluoridprobe.

Volumenverhältnisse CaF_2:Borax	Molverhältnisse CaF_2:Borax	Befund	
		mit Papier	mit Stab
1:1	1:¼	—	—
1:0,8	1:0,2	—	—
1:0,7	1:0,17	unsicher	unsicher
1:0,6	1:0,15	+	+
1:0,5	1:0,13	+	+
1:0,3	1:0,07	+	+

Es gibt also drei Fälle, in denen der Kieselsäurenachweis mit der Tetrafluoridprobe in der bisher empfohlenen Weise gestört ist:

1. Bei Anwesenheit von mehr Fluorid, als dem Verhältnis Mole SiO_2:Molen CaF_2 = 1:11[3]) entspricht.

2. Bei Anwesenheit von Borsäureverbindungen in größeren Mengen, als dem Verhältnis Mole CaF_2:Molen Borax = 1:0,15 entspricht.

3. Beim Nachweis von Quarz.

In allen Fällen, in denen die Probe aus obigen Gründen versagt, läßt sich die Kieselsäure nur so nachweisen, daß man das zu untersuchende Produkt mit Soda schmelzt, die Schmelze mit Wasser behandelt und das dabei in Lösung gehende Natriumfluorid bzw. den Borax von der aus-

[1]) Chem. Ztg. **20**, 985 (1896). — [2]) Aus Raumersparnis wird auf die tabellarische Wiedergabe der Ergebnisse verzichtet. — [3]) Wendet man allerdings die von uns empfohlene Kautschukstab-Methode mit anschließendem Silicofluorid-Nachweis an, so ist die Probe wesentlich empfindlicher und geht noch bis zu einem Molverhältnis SiO_2:CaF_2 = 1:66.

geschiedenen Kieselsäure abfiltriert und die Probe nur mit dem Filterrückstand anstellt. [Siehe dazu auch K. Daniel[1]).] Unsere bisherigen Versuche zeigten jedoch, daß die Abscheidung der Kieselsäure auf diese Weise gewisse Schwierigkeiten bereitet. Wir hoffen, darüber in Kürze ausführlich berichten zu können.

2. Flußsäure.

(Unter Mitbearbeitung von Manfried Büttner.)

Der Fluoridnachweis mit der Tetrafluoridprobe verläuft genau so wie der Kieselsäurenachweis, nur mit dem Unterschied, daß statt CaF_2 Kieselsäure zugesetzt wird. Man begegnet also auch denselben Schwierigkeiten wie beim Kieselsäure-Nachweis. Während diese im Falle des letzteren nur durch das komplizierte Verfahren einer Schmelze zu beheben waren, lag es für den Fluoridnachweis nahe, zunächst einfachere Verfahren heranzuziehen und auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen. Gute Aussicht bot die Öltropfenprobe, die Tetrafluoridprobe in den Fällen zu ersetzen, wo diese infolge der oben erwähnten Schwierigkeiten nicht mehr anwendbar war.

Im allgemeinen wird die Öltropfenprobe so durchgeführt, daß man die zu untersuchende Substanz mit konz. Schwefelsäure übergießt, leicht (am besten im Wasserbad) erwärmt, schüttelt und aus der sich in charakteristischen Tröpfchen an der Glaswand absetzenden bzw. wie Wasser auf einer fettigen Unterlage herablaufenden Flüssigkeit auf die Anwesenheit von Fluorid schließt[2]). W. Jander[3]) hat eine Modifikation dieser Probe beschrieben, die wir als geeigneter befunden haben. Nach seinen Angaben übergießt man die zu prüfende Substanz ebenfalls mit konz. Schwefelsäure, aber erhitzt auf freier Flamme. Ist Fluorid vorhanden, so entwickeln sich zwischen Glaswand und Substanz ölig aussehende Blasen, die in sehr charakteristischer Weise in der Flüssigkeit an der Glaswand langsam heraufkriechen. Es empfiehlt sich, nur diese letztere Probe als Öltropfen- oder Tröpfchenprobe[4]), die andere weniger charakteristische und nach unseren Erfahrungen öfters zu Verwechslungen Anlaß gebende mit Benetzungsprobe zu bezeichnen.

Wir führten nun eine Versuchsreihe mit der Öltropfenprobe (Versuchsreihe V) so durch, daß wir zu CaF_2 wechselnde Mengen Borax zufügten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle VIII (S. 333). Aus ihr erkennt man, daß ebenfalls schon eine geringe Beimengung, nämlich $\sim$ 2 Mole Borax, genügt, um die Öltropfenprobe versagen zu lassen. Die Öltropfenprobe ist bei Anwesenheit von Borax aber trotzdem der Tetrafluoridprobe bedeutend überlegen, denn die Tetrafluoridentwicklung wird bereits durch Beimengung von 0,2 Molen Borax unterbunden.

[1]) a. a. O., S. 303. — [2]) W. Biltz, a. a. O., S. 46. — [3]) a. a. O., S. 299. — [4]) E. H. Riesenfeld, a. a. O., S. 286.

Tabelle VIII.

Einfluß von Borsäureverbindungen auf die Öltropfenprobe.

Volumenverhältnisse CaF_2:Borax	Molverhältnisse CaF_2:Borax	Befund
1:1	$1:^1/_4$	+
1:2	$1:^1/_2$	+
1:3	$1:^3/_4$	+
1:4	1:1	+
1:5	$1:^5/_4$	+
1:6	$1:^3/_2$	+
1:7	$1:^7/_4$	unsicher
1:8	1:2	—
1:9	$1:^9/_4$	—
1:10	$1:^5/_2$	—
1:11	$1:^{11}/_4$	—

Eine analoge Versuchsreihe mit $Ba(SiF_6)$ und $Na_2(SiF_6)$ statt CaF_2 lieferte im Prinzip die gleichen Ergebnisse[1]).

Für die Fälle nun, in denen die Öltropfenprobe wegen der in zu großer Menge anwesenden Borsäure versagt, haben wir gefunden, daß der etwas umständlichere[2]) und daher für den Normalfall nicht so empfehlenswerte Nachweis mit Zirkonalizarinlack anzuwenden ist. Anwesenheit von Borsäure und Boraten stören ihn nicht. Wir empfehlen, die Reaktion im Anschluß an I. Stone[3]) wie folgt auszuführen: 2,5 *ccm* der auf F' zu prüfenden neutralen oder schwach sauren Lösung werden mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure versetzt und mit 0,5 *ccm* des Stoneschen Reagenses vermischt. Gelbfärbung zeigt die Anwesenheit von Fluor-Ion an. Es gelang uns mit dieser Methode, das Fluor in allen den Fällen, in denen die Öltropfenprobe bereits versagte, noch nachzuweisen. Wie Tabelle IX (S. 334) zeigt, tritt Gelbfärbung selbst noch bei dem Verhältnis 1 Mol CaF_2:25 Molen Borax ein. Unsere Versuche auch mit anderen Rezepten des Zirkonlackreagenses[4]) bestätigten die Auffassung von Stone, daß sich seine Vorschrift, die vom Alizarin selbst und nicht vom alizarinsulfosauren Natrium ausgeht, besser bewährt, da das Alizarin durch Salzsäure weniger beeinflußt wird. Wir fanden nämlich, daß das Stonesche Reagens nicht nur gänzlich unbeeinflußt bleibt durch ver-

[1]) Auf die tabellarische Wiedergabe der Ergebnisse wird verzichtet. — [2]) Umständlich aus dem Grunde, weil gegebenenfalls die Anwesenheit von Phosphat, Sulfat und organischen Säuren berücksichtigt werden muß. — [3]) Journ. chem. Education 8, 347 (1931); vgl. diese Ztschrft. 99, 302 (1934). — [4]) J. H. de Boer, Chem. Weekbl. 21, 404 (1924). — I. P. Alimarin, diese Ztschrft 81, 8 (1930).

dünnte (2 n-) Salzsäure, sondern daß es auch durch konz. Salzsäure nur eine geringe Verfärbung nach Orange erleidet, während die anderen Zirkonalizarinlackreagenzien durch konz. Salzsäure sehr viel stärker verfärbt werden. Diese Erfahrungen ergaben sich während des Ausprobierens der einzelnen Vorschriften. Genaue Reihenuntersuchungen wurden von uns nicht vorgenommen.

Tabelle IX.
Anwendung der Zirkonalizarinlackprobe bei Gegenwart von Borsäureverbindungen.

Volumenverhältnisse CaF_2:Borax	Molverhältnisse CaF_2:Borax	Befund
1:7	1:$^7/_4$	+
1:10	1:$^5/_2$	+
1:16	1:4	+
1:20	1:5	+
1:30	1:7	+
1:40	1:10	+
1:50	1:12	+
1:60	1:15	+
1:70	1:17	+
1:80	1:20	+
1:90	1:22	+
1:100	1:25	+

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß der positive Ausfall der Tetrafluoridprobe von dem Verhältnis Kieselsäure zu Flußspat abhängig ist.

2. Für den positiven Verlauf der Reaktion wurden die Grenzmolverhältnisse für gefällte Kieselsäure (wasserfrei), gefällte Kieselsäuren mit 11% und 42% Wasser, Quarz und Seesand festgelegt.

3. Es wurde gezeigt, daß bei zu großem CaF_2-Überschuß die in großer Konzentration entstehende Fluorwasserstoffsäure die Abscheidung der Kieselsäure durch Bildung von $H_2(SiF_6)$ verhindert.

4. Es wurde eine Methode beschrieben, die es gestattet, auch bei sehr großem CaF_2-Überschuß den Kieselsäure-Nachweis noch positiv zu gestalten.

5. Vergleichende Reihenuntersuchungen an Seesand, gefällter wasserfreier und gefällter wasserhaltiger Kieselsäure zeigen, daß Seesand und wasserfreie Kieselsäure in beliebigem Überschuß angewendet werden können und hier die Reaktion nur ihr Ende findet, weil die Absolutkonzentration an CaF_2 ($CaF_2 < \sim 2\ mg$) für eine genügende SiF_4-Entwicklung zu klein wird. Wir fanden, daß das Versagen der Probe bei An-

wendung von wasserhaltiger Kieselsäure im Überschuß durch den Eigenwassergehalt der Kieselsäure bedingt wird. Die Vorschrift Daniels, gefällte Kieselsäure bei der Probe zu vermeiden, weil sie weniger SiF_4 entwickelt, ist in dieser allgemeinen Fassung, wie unsere Versuche zeigen, sicher nicht richtig. Ebenso ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte dafür, das Entstehen von Oxyfluoriden für die geringe SiF_4-Bildung verantwortlich zu machen. Es ist näherliegend, anzunehmen, daß Daniel seine gefällte Kieselsäure wasserhaltig verwendete und das Versagen der Probe bei ihm auf den Eigenwassergehalt der Kieselsäure zurückzuführen ist.

6. Untersuchungen an Quarz ergaben, daß dieser auch in der Form allerfeinsten Mehles unter den gebräuchlichen Bedingungen keine positive Tetrafluoridprobe liefert.

7. Untersuchungen der Tetrafluoridreaktion mit $Na_2(SiF_6)$ und $Ba(SiF_6)$ als Ausgangsmaterial brachten im Prinzip dieselben Ergebnisse wie mit den reinen Kieselsäuren. Diese beiden Substanzen vertragen jedoch weniger CaF_2-Zusatz als jene.

8. Es wurde gefunden, daß Anwesenheit von Borsäureverbindungen bei der Tetrafluoridprobe die SiF_4-Entwicklung unterbindet. Das Grenzmolverhältnis von CaF_2 und Borax wurde festgestellt. Die von einigen Autoren behauptete Abscheidung von Borsäure im Wassertropfen wurde in keinem Fall beobachtet.

9. Wir konnten zeigen, daß die Öltropfenprobe durch Borsäureverbindungen weit weniger gestört wird als die Tetrafluoridprobe. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei ihr eine Zehnerpotenz höher als bei der Tetrafluoridprobe.

10. Für die Fälle, in denen große Mengen Borsäure die Öltropfenreaktion verhindern, wurde die Zirkonalizarinlackreaktion als brauchbar und nach dem Stoneschen Rezept als empfehlenswert befunden.

Herrn Prof. Dr. A. Simon sind wir für seine anregenden Ratschläge und fördernde Unterstützung, die er uns bei dieser Arbeit zuteil werden ließ, zu großem Dank verpflichtet.

Dresden, im November 1942.

Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

VI. Teil.

Reaktionen, bei denen übersättigte Lösungen entstehen.[1])

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 10. September 1942.]

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Empfindlichkeit von solchen Reaktionen zu untersuchen, bei denen übersättigte Lösungen entstehen, und die Versuchsergebnisse für das gründlichere Verständnis von manchen quantitativen analytischen Verfahren auszunutzen. Die Versuche wurden im großen und ganzen auf dieselbe Weise ausgeführt wie meine Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Reaktion

$$Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4^{\prime\prime}\ ^{2}).$$

I. Die Empfindlichkeit der Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4^{\prime\prime}$.

Da die Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser beträchtlich ist, so liegen über die Empfindlichkeit dieser Reaktion als Fällungsreaktion keine Angaben vor. Die Tatsache aber, daß das Calciumsulfat in charakteristischen Formen krystallisiert, hat mehrere Forscher veranlaßt, diese Reaktion als mikrochemische Reaktion zu untersuchen und auszunutzen[3]).

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die folgenden Lösungen angewendet:

1. $CaCl_2$-Lösung I enthält 0,0203 *g* Ca in 1 *ccm*.
2. $CaCl_2$-Lösung II enthält 0,00213 *g* Ca in 1 *ccm*.
3. 1,0 n-Lösung von H_2SO_4 und 2,4 n-Lösung von HCl.

1. Einfluß der Versuchsdauer und der Schwefelsäuremenge.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. I (S. 337) zusammengestellt.

Alle Versuche dieser Tabelle sind bei Zimmertemperatur durchgeführt. Als Grenzversuch wurde derjenige angenommen, bei welchem nach bestimmter Versuchsdauer eine gerade noch erkennbare Krystallbildung eintrat. Es ergab sich, daß diejenigen Proben, bei denen nach 72 Stdn. keine Niederschlagsbildung eintrat, auch nach einer längeren Einwirkungsdauer keine Niederschlagsbildung zeigten. Demzufolge wurde im allgemeinen die Beobachtung der Proben einer Versuchsreihe nicht mehr als 72 Stdn. fortgesetzt. Die eingeklammerten Zahlen in

[1]) I. Teil: diese Ztschrft. **114**, 81 (1938); II. Teil: diese Ztschrft. **115**, 305 (1938/39); III. Teil: diese Ztschrft. **119**, 16 (1940); IV. Teil: diese Ztschrft. **121**, 92 und 190 (1941); V. Teil: diese Ztschrft. **124**, 92 (1942). — [2]) Diese Ztschrft. **124**, 92 (1942). — [3]) H. Behrens, diese Ztschrft. **30**, 148 (1891); N. Schoorl, diese Ztschrft. **48**, 401 (1909); L. Rosenthaler, Mikrochemie **14**, 267 (1934); Ph. E. Browning und Ph. Z. Blumenthal, Ztschrft. f. anorg. Chem. **73**, 385 (1912).

Tabelle I zeigen, daß der Grenzversuch auch nach den in dieser Weise angeführten Stunden derselbe bleibt.

Tabelle I.

Nr.	Calciumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	n-H_2SO_4-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt nach	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Ca für 10 *ccm*
1	8 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	1,5	0,5	20 Minuten	162400
2	5 „ „ „ I	4,5	0,5	1 Stunde	101500
3	1 „ „ „ I	8,5	0,5	3 Stunden	20300
4	7 „ „ „ II	2,5	0,5	24 (72) Stunden	14910
5	5 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	4,0	1,0	20 Minuten	101500
6	3 „ „ „ I	6,0	1,0	1 Stunde	60900
7	1 „ „ „ I	8,0	1,0	2 Stunden	20300
8	5 „ „ „ II	4,0	1,0	3 Stdn. 45 Minuten	10650
9	4 „ „ „ II	5,0	1,0	90 Stunden	8520
10	3 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	5,0	2,0	20 Minuten	60900
11	2 „ „ „ I	6,0	2,0	1 Stunde	40600
12	4 „ „ „ II	4,0	2,0	24 (72) Stunden	8520
13	3 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	3,0	4,0	10 Minuten	60900
14	1 „ „ „ I	5,0	4,0	30 „	20300
15	4 „ „ „ II	2,0	4,0	24 Stunden	8520
16	3,5„ „ „ II	2,5	4,0	50 (72) Stunden	7455

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Zeitdauer ein wichtiger Faktor für die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist. Das ist schon ein Zeichen dafür, daß das Calciumsulfat die Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden.

Die Menge des Fällungsmittel spielt auch eine bedeutende Rolle für die Reaktionsempfindlichkeit. Die größte Empfindlichkeit erhält man, wenn die Schwefelsäuremenge 4 *ccm* und die Versuchsdauer 50 Stdn. beträgt (vgl. Versuch Nr. 16).

Mehrere Versuche, mit denen die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse untersucht worden ist, haben gezeigt, daß die Abscheidungen nicht immer nach gleicher Zeitdauer auftreten. Die Versuche sind aber gut reproduzierbar, wenn die Dauer der Einwirkung groß ist.

2. Einfluß des Erwärmens.

Die Versuche, mit denen der Einfluß des Erwärmens untersucht wurde, unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß bald nach dem Zusammenbringen der entsprechenden Lösungen die Proben je 5 Min. im kochenden Wasserbad erwärmt und hierauf bei Zimmertem-

peratur stehen gelassen wurden. In Tabelle II sind die Ergebnisse dieser Versuche angegeben.

Tabelle II.

Nr.	Calciumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	n-H_2SO_4-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Ca für 10 *ccm*
1	5 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	4,5	0,5	gleich	101500
2	1 ,, ,, ,, I	8,5	0,5	nach 35 Min.	20300
3	7 ,, ,, ,, II	2,5	0,5	nach 48 (72) Stdn.	14910
4	5 *ccm* $CaCl_2$-Lösung II	4,0	1,0	gleich	10150
5	4 ,, ,, ,, II	5,0	1,0	nach 90 Stdn.	8520
6	5 *ccm* $CaCl_2$-Lösung II	3	2,0	gleich	10150
7	4 ,, ,, ,, II	4	2,0	nach 72 Stdn.	8520
8	1 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	5	4,0	gleich	20300
9	4,5,, ,, ,, II	1,5	4,0	nach 24 Stdn.	9585
10	3,5,, ,, ,, II	2,5	4,0	,, 72 Stdn.	7455

Im Vergleich mit den Versuchen der Tabelle I zeigen die Ergebnisse dieser Versuche, daß das Erwärmen der Proben den Krystallisationsvorgang beschleunigt. Ist aber die Versuchsdauer lang, so ist es ohne Bedeutung, ob der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen begonnen worden ist.

3. Einfluß von Salzsäure.

Die Versuche, mit denen der Einfluß von Salzsäure untersucht worden ist, sind in Tabelle III zusammengestellt. Dabei sind die Versuche 1—5

Tabelle III.

Nr.	Calciumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	2,4 n-HCl-Lösung *ccm*	n-H_2SO_4-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Ca für 10 *ccm*
1	5 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	1	2	2	nach 2 Stdn.	101500
2	1,5 ,, ,, ,, I	4,5	2	2	,, 24 Stdn.	30450
3	1,0 ,, ,, ,, I	5,0	2	2	,, 72 Stdn.	20300
4	4,0 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	0,0	4	2	,, $2^1/_2$ Stdn.	81200
5	2,0 ,, ,, ,, I	2,0	4	2	,, 17 (72) Stdn.	40600
6	5,0 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	1,0	2	2	gleich	101500
7	1,5 ,, ,, ,, I	4,5	2	2	nach 24 Stdn.	30450
8	1,0 ,, ,, ,, I	5,0	2	2	nach 72 (96) Stdn.	20300
9	4,0 *ccm* $CaCl_2$-Lösung I	0,0	4	2	nach $2^1/_2$ Stdn.	81200
10	2,0 ,, ,, ,, I	2,0	4	2	nach 24 (72) Stdn.	40600

bei gewöhnlicher Temperatur und die Versuche 6—10 unter Erwärmen durchgeführt worden.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Reaktionsempfindlichkeit unabhängig davon ist, ob die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen ausgeführt worden sind, und daß mit der Dauer der Einwirkung die Reaktionsempfindlichkeit zunimmt. Im Vergleich mit den Versuchen der Tabellen I und II zeigen die Versuchsergebnisse von Tabelle III noch, daß in Gegenwart von Salzsäure die Empfindlichkeit der Reaktion abnimmt, und zwar um so mehr, je größer die Salzsäuremenge ist.

4. Einfluß des Impfens und des Reibens.

Für diese Versuche habe ich einen dünnen Brei von $CaSO_4 . 2 H_2O$ oder von $BaSO_4$ benutzt. Die zu prüfende Probe wurde mit Hilfe eines Glasstabes mit einer geringen Menge des Breies beimpft. Die Versuche selbst werde ich der Kürze wegen nicht angeben. Es hat sich ergeben, daß sowohl das Impfen mit $CaSO_4 . 2 H_2O$ und $BaSO_4$ als auch das Reiben mit einem Glasstab den Krystallisationsvorgang begünstigt. Demzufolge ist die Reaktionsempfindlichkeit bei kurzer Versuchsdauer größer, wenn der Versuch unter Impfen oder Reiben ausgeführt wird. Nach längerer Zeitdauer wird aber die Reaktionsempfindlichkeit von diesem Faktor nicht beeinflußt.

5. Die vorhergehenden Versuchsergebnisse zeigen unzweifelhaft, daß das Calciumsulfat die Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden. Im Vergleich mit den übersättigten Lösungen von Magnesiumoxalat[1]) sind aber die übersättigten Lösungen von Calciumsulfat bedeutend instabiler.

Es sei noch das Folgende hinzugefügt: a) Die Löslichkeit des Calciumsulfats in Wasser beträgt 2,04 *g* oder 0,0150 Grammol $CaSO_4$ im Liter/18°. Es folgt hingegen aus den Angaben der vorliegenden Arbeit, daß die Empfindlichkeit der Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4^{\prime\prime}$ 2,532 *g* oder 0,0186 Grammol $CaSO_4$ im Liter ist. Vergleicht man diese Zahlen, so ersieht man, daß die ersten etwas niedriger sind. Diese Tatsache kann ebenfalls als ein Beweis für die Neigung des Calciumsulfats, übersättigte Lösungen zu bilden, betrachtet werden.

b) Es ist bekannt, daß die quantitative Trennung des Bariums von Calcium nach dem Sulfatverfahren große Schwierigkeiten bietet. Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[2]) haben aber gezeigt, daß das Verfahren zu befriedigenden Ergebnissen führt, wenn die zu fällende Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur langsam gefällt wird. Wir haben seinerzeit zu erklären ver-

[1]) Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **124**, 92 (1942). — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 12 (1934).

sucht, warum bei solchen Versuchsbedingungen die Trennung des Bariums von Calcium begünstigt wird. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ermöglichen es, zuzugeben, daß das Sulfatverfahren befriedigendere Resultate liefert, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, weil unter diesen Bedingungen die übersättigten Lösungen von Calciumsulfat beständiger sind. Die Tatsache, daß die Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''$ in Gegenwart von Salzsäure erheblich geringer ist, ist auch in dieser Beziehung von Bedeutung.

II. Empfindlichkeit der Reaktion $Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$.

Über die Empfindlichkeit dieser Reaktion als Fällungsreaktion sind keine Angaben vorhanden. Als mikrochemische Reaktion ist sie von H. Behrens (a. a. O.) und N. Schoorl (a. a. O) untersucht worden.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden folgende Lösungen benutzt:

1. $SrCl_2$-Lösung I: 1 *ccm* enthält 0,049 *g* Sr.
2. $SrCl_2$-Lösung II: 1 *ccm* enthält 0,0049 *g* Sr.
3. $SrCl_2$-Lösung III: 1 *ccm* enthält 0,00049 *g* Sr.
4. n- und 0,1 n-Lösungen von $(NH_4)_2CrO_4$.
5. 2 n- und 0,2 n-Lösungen von CH_3COOH.

1. Einfluß der Zeitdauer und der Ammoniumchromatmenge.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle IV (S. 341) zusammengestellt.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Empfindlichkeitswerte dieser Reaktion sowohl von der Einwirkungsdauer als auch von der Reagensmenge abhängen.

Entsprechende Versuche, bei denen die Proben bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen je 5 Min. im kochenden Wasserbad erwärmt wurden, haben gezeigt, daß der Einfluß der Zeitdauer und der Reagensmenge im großen und ganzen sich auf dieselbe Weise äußert, wie wenn die Versuche bei Zimmertemperatur begonnen werden.

2. Einfluß der Essigsäure.

Die Versuche 1—7 der Tabelle V (S. 342) sind bei Zimmertemperatur und die Versuche 8—12 unter Erwärmen durchgeführt worden.

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen, daß in Gegenwart von Essigsäure die Reaktionsempfindlichkeit abnimmt, und zwar um so mehr, je größer die Essigsäuremenge ist. Im Vergleich mit den Versuchen von Tabelle IV zeigen die Versuche 1—7 noch, daß der Einfluß der Einwirkungsdauer stärker ist, wenn die Versuche in Gegenwart von Essigsäure durchgeführt werden. Es folgt schließlich aus Tabelle V, daß die Reaktionsempfindlichkeit bedeutend größer ist, wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktion unter Erwärmen ausgeführt wird.

Tabelle IV.

Nr.	Strontiumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	$(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	Die Niederschlagsabscheidung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Sr für 10 *ccm*
1	5 *ccm* $SrCl_2$-Lösung II	4	1 *ccm* 0,1 n-Lösung	gleich	24 500
2	4 „ „ „ II	5	1 „ „ „	nach 20 Minuten	19 600
3	3,5 „ „ „ II	5,5	1 „ „ „	„ 24 Stunden	17 150
4	3 *ccm* $SrCl_2$-Lösung II	6,5	0,5 *ccm* n-Lösung	gleich	14 700
5	1,0 „ „ „ II	8,5	0,5 „ „	nach 1 Stde. 35 Minuten	4 900
6	9,0 „ „ „ III	0,5	0,5 „ „	nach 42 (72) Stunden	4 410
7	3 *ccm* $SrCl_2$-Lösung II	6,0	1,0 *ccm* n-Lösung	gleich	14 700
8	1,0 „ „ „ II	8,0	1,0 „ „	nach 7 (72) Stunden	4 900
9	3,0 *ccm* $SrCl_2$-Lösung II	5,0	2,0 *ccm* n-Lösung	gleich	14 700
10	2,0 „ „ „ II	6,0	2 „ „	nach 1 Stunde	9 800
11	1,0 „ „ „ II	7,0	2 „ „	nach 15 (72) Stunden	4 900

Tabelle V.

Nr.	Strontiumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	CH_3COOH-Lösung	n-$(NH_4)_2CrO_4$-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in *µg* Sr für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $SrCl_2$-Lösung I	6	2 *ccm* 0,2 n-Lösung	1	gleich	49000
2	4 „ „ „ II	3	2 „ „ „	1	nach 7 Stunden	19600
3	3 „ „ „ II	4	2 „ „ „	1	nach 24 (72) Stunden	14700
4	3 *ccm* $SrCl_2$-Lösung I	5,5	0,5 *ccm* 2 n-Lösung	1	16 Stunden	147000
5	7 „ „ „ II	1,5	0,5 „ „ „	1	nach 24 (72) Stunden	34300
6	5 *ccm* $SrCl_2$-Lösung I	3,0	1,0 *ccm* 2 n-Lösung	1	gleich	245000
7	3 „ „ „ I	5,0	1,0 „ „ „	1	nach 72 Stunden	147000
8	3 *ccm* $SrCl_2$-Lösung II	4,0	2,0 *ccm* 0,2 n-Lösung	1	gleich	14700
9	1 „ „ „ II	6,0	2 „ „ „	1	nach 14 (72) Stunden	4900
10	3 *ccm* $SrCl_2$-Lösung I	5,5	0,5 *ccm* 2,0 n-Lösung	1	gleich	147000
11	1 „ „ „ I	7,5	0,5 „ „ „	1	nach 20 Stunden	49000
12	8,5 „ „ „ II	—	0,5 „ „ „	1	nach 48 Stunden	41800

Andere Versuche, mit denen der Einfluß des Impfens und des Reibens untersucht wurde, zeigten, daß weder das Impfen mit Strontiumchromat noch das Reiben mit einem Glasstab die Empfindlichkeitswerte der Reaktion wesentlich beeinflußte.

3. Die Löslichkeit von $SrCrO_4$ in Wasser ist 1,202 *g* oder 0,00595 Grammol $SrCrO_4$ im Liter/18°. Die Empfindlichkeit der Reaktion $Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ ist 1,14 *g* oder 0,0056 Grammol $SrCrO_4$ im Liter.

Es folgt aus den obigen Tatsachen, daß das Strontiumchromat ebenfalls die Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden, aber seine übersättigten Lösungen sind im allgemeinen sehr instabil, ganz besonders, wenn der Überschuß des Fällungsmittels größer ist. Die Tatsache, daß in Gegenwart von Essigsäure die Reaktionsempfindlichkeit sehr stark abnimmt, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß CrO_4'' und $H^{\cdot}$ den schwachen Elektrolyten $HCrO_4'$ bilden.

III. Empfindlichkeit der Reaktion $Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$.

Die Empfindlichkeit dieser Fällungsreaktion ist vielfach untersucht worden[1]). Der Grund, daß sie auch in der vorliegenden Arbeit erörtert wird, ist der folgende: Mit der Untersuchung der Reaktion $Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ bezweckte ich, die Versuchsergebnisse auch für die gründlichere Lösung der Frage zu benutzen, welche Bedingungen die Trennung des Bariums von Strontium nach dem Chromatverfahren begünstigen würden. Es hat sich aber gezeigt, daß die vorhandenen Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktion $Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ hierzu nicht genügen.

Für die folgenden Untersuchungen habe ich die nachstehenden Lösungen benutzt:

1. $BaCl_2$-Lösung I: 1 *ccm* enthält 0,069 *g* Ba.
2. $BaCl_2$-Lösung II: 1 *ccm* enthält 0,0069 *g* Ba.
3. $BaCl_2$-Lösung III: 1 *ccm* enthält 0,00069 *g* Ba.
4. $BaCl_2$-Lösung IV: 1 *ccm* enthält 0,000069 *g* Ba.
5. $BaCl_2$-Lösung V: 1 *ccm* enthält 0,0000069 *g* Ba.
6. 2 n- und 0,2 n-Lösungen von CH_3COOH.
7. n- und 0,1 n-Lösungen von $(NH_4)_2CrO_4$.

In Tabelle VI (S. 344) sind die Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Die Versuche 1—3 sind bei Zimmertemperatur und die Versuche 4 und 5 unter Erwärmen ausgeführt worden. Es folgt aus ihren Ergebnissen, daß, wenn Essigsäure nicht zugegen ist, die Dauer der Einwirkung

[1]) C. Lüdeking, diese Ztschrft. **29**, 556 (1890); O. Lutz, diese Ztschrft. **60**, 209 (1921); Schall, vgl. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., I, S. 151 (1931); Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **114**, 81 (1938).

Tabelle VI.

Nr.	Bariumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	CH_3COOH-Lösung	$(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	Die Niederschlagsbildung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Ba für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $BaCl_2$-Lösung IV	8	—	1 *ccm* n-Lösung	gleich	69
2	2 „ „ „ V	7	—	1 „ „	nach 30 Minuten	14
3	1 „ „ „ V	8	—	1 „ „	nach 48 Stunden	7
4	2 *ccm* $BaCl_2$-Lösung V	7	—	1 *ccm* n-Lösung	gleich	14
5	0,9 „ „ „ V	8	—	1 „ „	nach 24 (48) Stunden	7
6	1 *ccm* $BaCl_2$-Lösung IV	7,5	0,5 *ccm* 2 n-Lösung	1 *ccm* n-Lösung	gleich	69
7	0,9 „ „ „ IV	7,6	0,5 „ „	1 „ „	nach 2 (48) Stunden	62
8	1 *ccm* $BaCl_2$-Lösung III	6,0	2,0 *ccm* 2 n-Lösung	1 *ccm* n-Lösung	gleich	690
9	0,8 „ „ „ III	6,2	2,0 „ „	1 „ „	nach 24 Stunden	552
10	3,0 *ccm* $BaCl_2$-Lösung IV	5,5	0,5 *ccm* 2 n-Lösung	1 *ccm* n-Lösung	gleich	207
11	2,0 „ „ „ IV	6,5	0,5 „ „	1 „ „	nach 1 Stunde	138
12	1,0 „ „ „ IV	7,5	0,5 „ „	1 „ „	nach 14 (48) Stunden	69
13	1 *ccm* $BaCl_2$-Lösung III	6,0	2,0 *ccm* 2 n-Lösung	1 *ccm* n-Lösung	gleich	690
14	5 „ „ „ IV	2,0	2,0 „ „	1 „ „	nach 40 Minuten	345
15	4 „ „ „ IV	3,0	2,0 „ „	1 „ „	nach 15 (48) Stunden	276
16	5 *ccm* $BaCl_2$-Lösung V	2	2,0 *ccm* 0,2 n-Lösung	1 *ccm* n-Lösung	gleich	35
17	4 „ „ „ V	3	2,0 „ „	1 „ „	nach 24 (48) Stunden	28
18	5 *ccm* $BaCl_2$-Lösung IV	2	2,0 *ccm* 0,2 n-Lösung	1 *ccm* 0,1 n-Lösung	gleich	345
19	3 „ „ „ IV	4	2,0 „ „	1 „ „	nach 1 (48) Stunden	207

die Reaktionsempfindlichkeit nicht sehr stark beeinflußt, und zwar abgesehen davon, ob die Reaktion bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmen begonnen wird.

Die Versuche 6—9 wurden bei gewöhnlicher Temperatur und die Versuche 10—15 unter Erwärmen ausgeführt. Ihre Resultate zeigen, daß in Gegenwart von Essigsäure die Reaktionsempfindlichkeit abnimmt und daß das Erwärmen den Krystallisationsvorgang noch mehr verhindert.

Die Versuche 16—19 sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Es folgt aus ihren Resultaten, daß, wenn die Reaktion in Gegenwart von gleichen Essigsäuremengen durchgeführt wird, ihre Empfindlichkeit in Gegenwart von mehr Ammoniumchromat größer ist.

Die Löslichkeit von Bariumchromat in Wasser ist 0,00353 *g* oder $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ Grammol $BaCrO_4$ im Liter/18°. Die Empfindlichkeit der Reaktion $Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ ist 0,0013 *g* oder $0{,}51 \cdot 10^{-5}$ Grammol im Liter. Die Tatsache, daß die Zahlen, die aus Empfindlichkeitswerten stammen, bedeutend kleiner sind, ist ebenfalls ein Beweis dafür, daß das Bariumchromat keine große Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden.

Aus den obigen Angaben ist zu schließen, daß die Versuchsbedingungen, welche die Trennung des Bariums von Strontium nach dem Chromatverfahren begünstigen würden, sind:

1. Die Fällung ist aus einer Lösung, die schwach mit Essigsäure angesäuert ist, durchzuführen.
2. Das Fällungsmittel ist in nicht sehr großem Überschuß zuzusetzen.
3. Die Fällung ist bei Zimmertemperatur auszuführen und der Niederschlag ist bald nach der Fällung abzufiltrieren.

Selbstverständlich kann die endgültige Lösung der Frage, inwiefern die Einhaltung dieser Versuchsbedingungen die Trennung des Bariums von Strontium nach dem Chromatverfahren begünstigen wird, nur durch entsprechende quantitative Versuche erfolgen.

IV. Empfindlichkeit der Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$.

Für die nachstehenden Versuche wurden die folgenden Lösungen benutzt:

1. $Hg(NO_3)_2$-Lösung I: 1 *ccm* enthält 0,0312 *g* Hg und 0,0035 *g* HNO_3.
2. $Hg(NO_3)_2$-Lösung II: 1 *ccm* enthält 0,00312 *g* Hg und 0,00035 *g* HNO_3.
3. n-, 0,1 n- und 0,01 n-Lösung von NH_4CNS.

In Tabelle VII (S. 346) sind die Ergebnisse meiner Untersuchungen angegeben.

Die Versuche 1—5 sind auf gewöhnliche Weise durchgeführt, d. h. die Proben von jeder Versuchsreihe enthielten veränderliche Mengen von $Hg(NO_3)_2$ und konstante Mengen von NH_4CNS. Man ersieht aus

Tabelle VII.

Nr.	Quecksilber II-nitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	NH_4CNS-Lösung	Die Niederschlagsabscheidung beginnt	Empfindlichkeit der Reaktion in μg Hg für 10 *ccm*
1	5 *ccm* $Hg(NO_3)_2$-Lösung I	–	5 *ccm* n-Lösung	nach 48 Stunden	156 000
2	1,5 „ „ „ I	7,5	1 „ „	„ 48 „	46 800
3	5,0 „ „ „ II	4,5	0,5 „ „	„ 48 „	15 600
4	8,0 „ „ „ II	1,0	1,0 „ 0,1 n-Lösung	„ 48 „	24 960
5	7,0 „ „ „ II	2,5	0,5 „ „ „	„ 48 „	21 840
6	5,0 *ccm* $Hg(NO_3)_2$-Lösung II	3,45	1,55 *ccm* 0,1 n-Lösung	„ 10 Minuten	15 600
7	3,0 „ „ „ II	6,07	0,93 „ „ „	„ 30 „	9 360
8	2,0 „ „ „ II	1,8	6,2 „ 0,01 n-Lösung	„ 6 Stunden	6 240
9	1,5 „ „ „ II	3,8	4,7 „ „ „	nach 48 (144) Stunden	4 680
10	2,0 *ccm* $Hg(NO_3)_2$-Lösung II	1,70	6,3 *ccm* 0,01 n-Lösung	gleich	6 240
11	1,5 „ „ „ II	3,85	4,65 „ „ „	nach 4 Stunden	4 680
12	3,0 *ccm* $Hg(NO_3)_2$-Lösung II	6,07	0,93 *ccm* 0,1 n-Lösung	„ 5 Minuten	9 360
13	2,0 „ „ „ II	1,70	6,3 „ „ „	„ 2 Stunden	6 240
14	1,5 „ „ „ II	3,85	4,65 „ „ „	„ 4 „	4 680

ihren Resultaten, daß die Empfindlichkeit der Reaktion sehr gering ist und daß sie mit der Abnahme der Reagensmenge zunimmt. Dieser Befund steht unzweifelhaft in Zusammenhang mit der bekannten Tatsache, daß das QuecksilberII-rhodanid sowohl mit CNS′ als auch mit $Hg^{\cdot\cdot}$ komplexe und leichter lösliche Salze bildet:

$$Hg(CNS)_2 + 2\,CNS'' \longrightarrow Hg(CNS)_4''$$
$$Hg(CNS)_2 + Hg^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2\,Hg(CNS)^{\cdot\cdot}.$$

Um also die maximale Empfindlichkeit für die Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$ zu erhalten, müssen die Mengen von QuecksilberII-nitrat und Ammoniumrhodanid äquivalent sein. Auf solche Weise sind die Versuche 6 bis 9 ausgeführt, mit denen auch der Einfluß der Versuchsdauer untersucht wurde. Die Resultate dieser Versuche zeigen, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Reaktionsempfindlichkeit bedeutend größer ist und mit der Dauer der Einwirkung zunimmt.

Mit den Versuchen 10 und 11 ist der Einfluß des Impfens und mit den Versuchen 12—14 der Einfluß des Reibens untersucht worden. Es folgt aus ihren Ergebnissen, daß sowohl das Impfen mit $Hg(CNS)_2$ als auch das Reiben mit einem Glasstab den Krystallisationsvorgang begünstigt.

Es ergibt sich aus den obigen Tatsachen, daß das QuecksilberII-rhodanid die Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden. In diesem Sinne sprechen auch die folgenden Angaben. Die Löslichkeit von QuecksilberII-rhodanid in Wasser ist $1{,}62 \cdot 10^{-3}$ Grammol $Hg(CNS)_2$ im Liter/18°, während die Empfindlichkeit der Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$ $2{,}34 \cdot 10^{-3}$ Grammol $Hg(CNS)_2$ im Liter ist.

Die Bedeutung der bei der Untersuchung der Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$ festgestellten Tatsachen für eine gründlicheres Verständnis des rhodantitrimetrischen Verfahrens zur Bestimmung des Quecksilbers werde ich in einer weiteren Arbeit erörtern.

Allgemeine Folgerungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden systematisch die Empfindlichkeiten der folgenden Reaktionen untersucht:

$$Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''; \; Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' \text{ und } Hg^{\cdot\cdot} + CNS'.$$

Die Untersuchungen über die erste Reaktion ergaben, daß ihre Empfindlichkeit von der Versuchsdauer und von der Reagensmenge beeinflußt wird, daß das Impfen mit $CaSO_4$ oder $BaSO_4$ und das Reiben mit einem Glasstab den Krystallisationsvorgang begünstigen, daß Versuche, die bei hoher Temperatur begonnen werden, schneller zu größerer Empfindlichkeit führen als Versuche, die nur bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, und daß die Gegenwart von Salzsäure die Reaktionsempfindlichkeit beträchtlich erniedrigt.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ nimmt mit der Dauer der Einwirkung verhältnismäßig nicht stark zu. Der Einfluß des Erwärmens, des Impfens und des Reibens ist auch nicht sehr stark. Stärker ist aber der Einfluß der Reagensmenge und der Essigsäure.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ ist groß und wird nicht wesentlich von der Versuchsdauer und von der Temperatur beeinflußt. In Gegenwart von Essigsäure nimmt aber die Reaktionsempfindlichkeit ab. Die Abnahme der Reagensmenge erniedrigt ebenfalls die Reaktionsempfindlichkeit.

Da die Löslichkeit von $Hg(CNS)_2$ in Wasser, das Ammoniumrhodanid oder QuecksilberII-nitrat enthält, größer ist, so erhält man für die Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$ eine sehr geringe Empfindlichkeit, wenn die Versuche auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden. Größer ist aber die Empfindlichkeit dieser Reaktion, wenn die reagierenden Stoffe in äquivalenten Mengen angewendet werden.

Die Methodik, nach der meine Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen durchgeführt wird, erlaubt auch die Neigung mancher Salze, übersättigte Lösungen zu bilden, zu untersuchen. Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß die Entstehung von übersättigten Lösungen eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit spielt.

In der folgenden Tabelle sind einerseits die Angaben über die Löslichkeiten von $CaSO_4$, $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $Hg(CNS)_2$, CaC_2O_4 und MgC_2O_4 und andererseits die Empfindlichkeitswerte der Reaktionen, bei denen diese Salze entstehen, zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Nr.	Verbindung	Löslichkeit Grammol im Liter (18°)	Empfindlichkeit Grammol im Liter (gewöhnliche Temperatur)
1	$CaSO_4$	$1{,}50.10^{-2}$	$1{,}86.10^{-2}$
2	$SrCrO_4$	$5{,}95.10^{-3}$	$5{,}60.10^{-3}$
3	$BaCrO_4$	$1{,}39.10^{-5}$	$0{,}51.10^{-5}$
4	$Hg(CNS)_2$	$1{,}62.10^{-3}$	$2{,}34.10^{-3}$
5	CaC_2O_4	$6{,}20.10^{-5}$	$1{,}74.10^{-5}$
6	MgC_2O_4*)	$3{,}30.10^{-3}$	$3{,}00.10^{-3}$

*) Die Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ gilt für eine Einwirkungsdauer von 720 Stdn. Vgl. Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **124**, 92 (1942).

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß, wie zu erwarten ist, in manchen Fällen die Zahlen, die von den Empfindlichkeitswerten stammen, kleiner sind. Die Fälle, bei denen diese Zahlen größer sind, werden in der Weise

erklärt, daß das entsprechende Salz die Eigenschaft besitzt, stabile übersättigte Lösungen zu bilden. Es folgt aus den Angaben der Tabelle VIII noch, daß der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit der Salze und ihrer Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, nur qualitativ ist und daß in dieser Beziehung auch die individuellen Eigenschaften des Salzes von Bedeutung sind. Ein interessantes Beispiel hierfür ist das Magnesiumoxalat, dessen Löslichkeit in Wasser viel geringer ist als diejenige von Calciumsulfat oder Strontiumsulfat und das trotzdem in erheblichem Maße die Eigenschaft besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden.

Die Kenntnis der Reaktionsempfindlichkeit bietet die Möglichkeit für ein besseres Verständnis von manchen quantitativen chemischen Verfahren. So haben z. B die Ergebnisse der Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + CNS'$ zu einem tieferen Verständnis des Verfahrens zur rhodantitrimetrischen Bestimmung des Quecksilbers beigetragen; die Empfindlichkeitswerte der Reaktionen $Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ und $Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4''$ haben ermöglicht, genauer die Bedingungen festzustellen, die bei der gewichtsanalytischen Trennung des Bariums von Strontium nach dem Chromatverfahren einzuhalten sind, und die Untersuchung der Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''$ hat gezeigt, von welcher Bedeutung die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur bei der Trennung des Bariums von Calcium nach dem Sulfatverfahren ist. Zu beachten ist dabei, daß im Vergleich mit den Löslichkeitsangaben die Reaktionsempfindlichkeiten den Vorzug haben, daß sie für Versuchsbedingungen gelten, die sehr ähnlich oder identisch mit denjenigen sind, die bei den quantitativen chemischen Verfahren ausgenutzt werden.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Die genaue Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser unter Verwendung neuer Korrekturwerte.

Von

Dr. Szilárd Papp.

Aus der Abteilung für Wasserwesen
des kgl.-ung. Staatl. Hygienischen Instituts in Budapest
(Chefdirektor: Dr. J. Tomcsik, o. ö. Professor).

[Eingegangen am 16. November 1942.]

Unter den verschiedenen im Wasser vorkommenden Kohlensäurearten bezeichnet man jene als freie Kohlensäure, die sich im Wasser in Form eines Gases in gelöstem Zustand befindet und mit keinem der Wasserbestandteile eine engere chemische Bindung eingegangen ist. Zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure bedient man sich im allgemeinen zweier Verfahren: das eine stammt von J. Tillmans und

O. Heublein (1)*), das andere von L. W. Winkler (2). Die beiden Verfahren unterscheiden sich voneinander insofern, als Tillmans zur Bindung der freien Kohlensäure Natriumhydroxydlösung, Winkler Natriumcarbonatlösung im Sinne folgender Gleichungen verwendet:

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O,$$
$$H_2CO_3 + Na_2CO_3 = 2\,NaHCO_3.$$

Hinsichtlich der weiteren Ausführungen stimmen die beiden Verfahren miteinander überein: In beiden Fällen werden an Ort und Stelle bei entsprechender Sorgfalt und unter Vermeidung von Luftzutritt Wasserproben entnommen, die man in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator so lange mit kleinen Mengen Natriumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat versetzt, bis die blaß-rosa Färbung zumindest 5 Min. unverändert bleibt. Die Titration wird dann durch Hinzufügen der verbrauchten Reagensmenge auf einmal und Einstellen der Rosafärbung mit wenigen Tropfen des Reagenses wiederholt.

Anläßlich meiner zahlreichen an Ort und Stelle durchgeführten Bestimmungen der freien Kohlensäure sowie bei den damit im Zusammenhang stehenden Berechnungen der aggressiven Kohlensäure zeigte sich in dem von der Außenwelt vollkommen abgeschlossenen Wasser einzelner tieferer Schichten öfters ein hochgradiger Kohlensäuremangel. Dieser war mit dem Vorgang der Calciumhydrogencarbonatbildung keineswegs zu erklären, vielmehr hätte damit ein Zerfall des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts eintreten müssen. Bei der Suche nach den Ursachen des Kohlensäuremangels zeigte sich, daß sie vornehmlich in Fehlern der Bestimmung der freien Kohlensäure zu suchen sind.

Auf geringere Fehler bei der Bestimmung der freien Kohlensäure mit Hilfe einer Laugen- oder Sodalösung wiesen schon J. Tillmans (1), L. W. Winkler (2) und neuerdings auch R. Strohecker (5) hin. Nach Tillmans (1) soll die Bestimmung in Wässern mit viel gebundener Kohlensäure nicht vollkommen genau durchführbar sein; er empfiehlt daher, Wässer, deren Härte mehr als 10^0 beträgt, mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 zu verdünnen. Auch W. Ohlmüller und O. Spitta (3) und ferner W. Olszewsky (4) schreiben bei der Untersuchung härterer Wässer die Verdünnung mit destilliertem Wasser vor. Winkler (2) stellte zum Ausgleich der Mängel eine Korrekturtabelle auf, die sich auf Wässer von 0—40 Härtegraden bezieht. Die Korrekturwerte beziehen sich nur auf einen bestimmten Rauminhalt, auf eine bestimmte Konzentration der Sodalösung und auf einen bestimmten Gehalt an freier Kohlensäure; sie müssen daher vor ihrer Verwendung entsprechend umgerechnet werden. Strohecker (5) führt die bei der Bestimmung der freien Kohlensäure entstehenden Fehler darauf zurück, daß der Äquivalenzpunkt der Wässer mit verschiedenem Gehalt an gebundener Kohlensäure verschieden ist;

*) Die Zitate befinden sich am Schluß der Abhandlung S. 369.

er fand nämlich, daß die p_H-Werte der Natriumhydrogencarbonatlösungen verschiedener Konzentration (Gehalt an gebundener Kohlensäure 4,4 bis 42700 *mg/l*) zwischen 6,9 und 8,35 schwanken. F. Auerbach und L. Pick (6) fanden hingegen, daß die p_H-Werte der Natriumhydrogencarbonatlösungen innerhalb gewisser Grenzen von der Konzentration unabhängig sind; diese Grenzen bewegen sich zwischen 8,3 und 8,4.

Da die Angaben der Literatur auf diesem Gebiet nicht ganz eindeutig sind, erschien es notwendig, die p_H-Werte von stöchiometrisch einwandfreien Hydrogencarbonatlösungen genau zu bestimmen, da daraus wertvolle Schlüsse auf die bei der Bestimmung der freien Kohlensäure auftretenden Fehler zu ziehen sind. Die Reaktion der Wässer von verschiedenem Salzgehalt wird, von wenigen Ausnahmen abgesehen, durch die in ihnen gelöste freie Kohlensäure bzw. durch die gelösten Hydrogencarbonate und Phosphate bedingt. Das Vorkommen von Phosphaten in nennenswerten Mengen gehört zu den Seltenheiten, daher wird der p_H-Wert des Wassers vornehmlich durch die freie Kohlensäure und durch die verschiedenen Hydrogencarbonate bestimmt. Der nach der Entfernung der freien Kohlensäure aus dem Wasser oder nach ihrer vollständigen Neutralisierung durch eine Laugenlösung festgestellte p_H-Wert ergibt den durch die Hydrogencarbonate hervorgerufenen p_H-Wert der vollkommen neutralen kohlensäurefreien wäßrigen Lösung (Neutralpunkt).

Da in dem überwiegenden Teil der in der Natur vorkommenden Wässer das Calciumhydrogencarbonat vorherrscht und die freie Kohlensäure mit den Calciumhydrogencarbonaten in einem viel engeren Zusammenhang steht als mit den Alkalicarbonaten, hielt ich in erster Linie die Bestimmung des p_H-Wertes des Neutralpunktes der Calciumhydrogencarbonatlösungen für wichtig, um so mehr, da in dieser Hinsicht keine Angaben in der Literatur zu finden sind. Zunächst stellte ich kohlensäurefreie Calciumhydrogencarbonatlösungen her. Durch Lösen von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem, destilliertem Wasser stellte ich zu diesem Zweck Calciumhydrogencarbonatlösungen verschiedener Konzentration her; aus diesen wurde die gesamte freie Kohlensäure durch kohlensäurefreie Luft mit Hilfe eines Gaszerstäubers vertrieben. Bei Lösungen, die weicher waren als 15 deutsche Härtegrade, gelang es leicht, das Kohlendioxyd ohne Fällung von Calciumcarbonat zu vertreiben, bei härteren Calciumhydrogencarbonatlösungen, die härter waren als 15 deutsche Härtegrade, konnte jedoch die vollständige Vertreibung des Kohlendioxyds ohne Fällung von Calciumcarbonat nur bei Eiskühlung erreicht werden. Besonders zu achten war dabei darauf, daß die Einführung der Luft in Form eines gleichmäßigen, langsamen Stromes vor sich ging und daß jede stärkere Erschütterung der Lösung vermieden wurde. Die Untersuchung der übersättigten Calciumhydrogencarbonatlösungen mußte sofort vorgenommen werden, da sie sich in 1—2 Stdn.

trübten. Die Fällung des Calciumcarbonats aus dem mit Luft behandelten Wasser läßt sich mit einer auf Phenolphthalein neutralisierten Seignettesalz-Lösung (50 *ccm* 50%iger Seignettesalz-Lösung in 250 *ccm* Wasser) verhindern. Die p_H-Werte der mit Luft behandelten, auf diese Weise von der Kohlensäure befreiten und vollkommen neutralen Calciumhydrogencarbonatlösungen verschiedener Konzentration wurden auf colorimetrischem Wege bestimmt (siehe zweite Spalte der Tabelle II, S. 359 und Abb. 34).

Den p_H-Wert der Neutralpunkte der Natrium- und Kaliumhydrogencarbonatlösungen bestimmte ich mit vollkommen reinem Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat; beide Stoffe hatten vorher 48 Stdn. im Exsiccator unter einem Kohlendioxydstrom gestanden. Die Lösungen

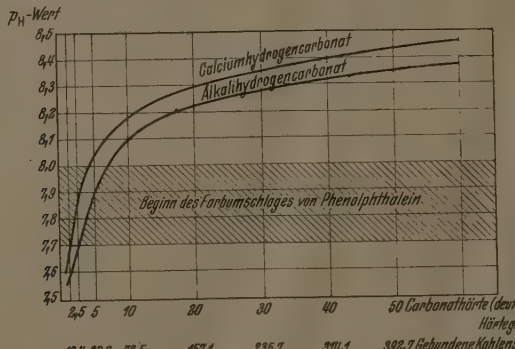


Abb. 34.

p_H-Werte neutraler Hydrogencarbonatlösungen.

wurden mit ausgekochtem, zweimal destilliertem, eisgekühltem Wasser hergestellt und die Untersuchungen vorsichtshalber sofort ausgeführt, um einen etwaigen Zerfall zu vermeiden, obwohl die wäßrige Lösung des Natriumhydrogencarbonats nach A. Splittgerber (7) bei einer Temperatur unter 20° C ziemlich beständig sein soll. Die p_H-Werte der neutralen Alkalihydrocarbonatlösungen verschiedener Konzentration erhellen aus der zweiten Spalte der Tabelle III (S. 360) sowie aus Abb. 34.

Aus den zweiten Spalten der Tabellen II und III sowie aus Abb. 34 geht hervor, daß sich die p_H-Werte der neutralen Calciumhydrogencarbonat- und der neutralen Alkalihydrogencarbonatlösungen voneinander unterscheiden. Bei gleichem Gehalt der beiden Lösungen an gebundener Kohlensäure sind die Calciumhydrogencarbonatlösungen alkalischer als die Alkalihydrogencarbonatlösungen. Die p_H-Werte der neutralen Calcium- und Alkalihydrogencarbonatlösungen ändern sich auch je nach der Konzentration: die verdünnteren Lösungen sind bedeutend saurer

als die konzentrierteren. Daraus folgt, daß sich die Neutralpunkte der dünnen Lösungen nicht durch Phenolphthalein anzeigen lassen. Dabei sei bemerkt, daß der Beginn des Farbenumschlags des Indikators Phenolphthalein abhängig ist von dessen Menge und daß er sich zwischen den p_H-Werten 7,70—8,00 bewegt. Infolgedessen kommt es bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in ganz weichen Wässern zur Übertitrierung, während bei härteren Wässern, deren Neutralpunkt über den durch den anfänglichen Farbenumschlag des Phenolphthaleins indizierbaren p_H-Werten liegt, die gesamte freie Kohlensäure nicht vollkommen gebunden wird, da der Farbenumschlag früher erfolgt; hier wird daher die Titration zu früh beendet.

Um nachzuweisen, daß nach dem Erscheinen der blassen Rosafärbung des Phenolphthaleins im Wasser noch immer freie Kohlensäure vorhanden ist, führte ich folgenden Versuch aus. Ein Meßzylinder von 250 *ccm* Inhalt wurde mit Wasser aus der Budapester Wasserleitung gefüllt, dem 1,85 *ccm* 2%iger Phenolphthaleinlösung zugesetzt wurden. Um die freie Kohlensäure auf physikalischem Wege zu vertreiben, wurde nun in das Wasser mit Hilfe des Gaszerstäubers kohlensäurefreie Luft eingeführt. Nach der etwa 10 Min. dauernden Lufteinführung hatte sich der Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure so weit vermindert, daß der p_H-Wert auf 7,70 gestiegen und die blasse Rosafarbe des Phenolphthaleins erschienen war. Bei fortgesetzter Luftzuführung verstärkte sich die Verfärbung immer mehr, ein Zeichen dafür, daß auch noch weiterhin freie Kohlensäure aus dem Wasser entwich. Nach der etwa 2 Stdn. dauernden Luftbehandlung hatte das Phenolphthalein eine deutlich rote Farbe angenommen. Während der Luftzuführung entwich nur die freie Kohlensäure, ein Zerfall des Calciumhydrogencarbonats erfolgte jedoch noch nicht. Von dieser Tatsache konnte ich mich dadurch überzeugen, daß sich in dem mit Luft behandelten, filtrierten Wasser keinerlei Verminderung der Carbonathärte nachweisen ließ; diese zeigte vielmehr denselben Wert wie vor der Luftbehandlung, d. h. 12,30 deutsche Härtegrade (Gesamthärte: 12,30 deutsche Härtegrade). Es war somit bloß eine übersättigte Calciumhydrogencarbonatlösung entstanden, aus der noch kein Calciumcarbonat gefällt worden war. Dieser Versuch zeigt in anschaulicher Weise, daß sich die gesamte freie Kohlensäure bei der Verwendung von Phenolphthalein als Indikator nicht bestimmen läßt, da auch noch nach dem Auftreten der blassen Rosafärbung freie Kohlensäure im Wasser bleibt.

Sobald ich in das seines Gehalts an freier Kohlensäure auf physikalischem Weg vollkommen beraubte Wasser einen langsamen Strom von Kohlendioxyd einströmen ließ, wurde die rote Färbung des Wassers allmählich schwächer, es wurde blaß rosafarben und schließlich ganz farblos. Dieser umgekehrte Vorgang zeigt, daß es zur Wiederherstellung der

blassen Rosafärbung freier Kohlensäure bedurfte, die vorher aus dem Wasser entwichen war. Will man demnach die Kohlensäuremenge bestimmen, die im Wasser gelöst geblieben ist, so erhält man keine richtigen Werte, wenn man die Titrierung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator nur bis zum Auftreten der blassen Rosafärbung fortsetzt. Soll die gesamte freie Kohlensäure bestimmt werden, dann muß die Titration bis zur Erreichung jenes Neutralpunktes fortgesetzt werden, der vor der Einführung der Kohlensäure bestanden hat.

Im Budapester Leitungswasser bestimmte ich auch den p_H-Wert bei diesem Neutralpunkt; während der Behandlung mit kohlensäurefreier Luft beobachtete ich stets das Ansteigen des p_H-Wertes und erhielt dabei folgende Ergebnisse:

Dauer der Luftzufuhr	p_H-Wert	Dauer der Luftzufuhr	p_H-Wert
0	7,15	45 Minuten	8,05
5 Minuten	7,60	55 „	8,10
10 „	7,70	1 Stunde 15 Minuten	8,10
15 „	7,80	2 Stunden	8,20
20 „	7,90	3 „	8,20
25 „	8,00	4 „	8,20
30 „	8,00	5 „	8,20
35 „	8,00		

Im Einklang mit Tab. II (S. 359) und Abb. 34 (S. 352) betrug der p_H-Wert beim Neutralpunkt des Wassers somit 8,20. Dieser p_H-Wert ist jedoch durch Phenolphthalein nicht indizierbar, die Bindung der gesamten freien Kohlensäure ist also bei der Verwendung von Phenolphthalein als Indikator undurchführbar.

Um den durch die Verwendung des Phenolphthaleins als Indikator entstehenden Fehler auszuschalten oder zu vermindern, müßte man einen Indikator benutzen, dessen Farbenumschlag sich bei höheren p_H-Werten bzw. gerade beim Neutralpunkt einstellt. Aus der Verschiedenheit der p_H-Werte der neutralen Hydrogencarbonate verschiedener Konzentration sowie aus der Verschiedenheit der p_H-Werte der neutralen Calcium- und Alkalihydrogencarbonatlösungen gleicher Konzentration folgt aber, daß man einen Indikator, der die genaue Bestimmung der freien Kohlensäure sowohl in weichen bzw. harten als auch in calcium- und alkalihydrogencarbonathaltigen Wässern in gleicher Weise ermöglicht, nicht finden kann; die genaue Bestimmung ist demnach nur mit Hilfe von Berechnungen d. h. Korrekturen durchzuführen. Diesen Weg hatte auch Winkler (2) eingeschlagen; seine Korrekturwerte erscheinen aber nach Tillmans (1) weder vom theoretischen noch vom praktischen Standpunkt aus begründet, obwohl zugegeben werden muß, daß sich mit ihrer

Hilfe die bei der Bestimmung der freien Kohlensäure entstandenen Fehler oft vermindern lassen.

Zur Berechnung der Korrekturwerte bei Wässern, die keine oder nur in verschwindend geringer Menge Alkalihydrogencarbonate enthalten, hat sich die der Berechnung der p_H-Werte dienende Gleichung von Tillmans (8) als geeignet erwiesen: Aus dieser kann man die zur Erreichung der verschiedenen p_H-Werte notwendige freie Kohlensäure berechnen. Den p_H-Wert hat man — so weit als man mit der Titrierung fortschreiten will — so zu wählen, daß dieser niedriger ist als die p_H-Werte der Neutralpunkte der Calciumhydrogencarbonatlösungen, da man dann in den Wässern verschiedener Carbonat-Härte die zur Erreichung des gewählten p_H-Wertes notwendige freie Kohlensäure, zu deren Bindung es während der Titrierung nicht mehr gekommen ist, aus der Gleichung berechnen kann. Auf Grund der Abb. 34 (S. 352) wählte ich als geeigneten p_H-Wert 7,70, da man auf diese Weise nicht mit negativen Korrekturwerten zu rechnen hat und da dieser Wert durch den Indikator Phenolphthalein leicht indizierbar ist. Falls nämlich in 100 *ccm* Wasser zumindest 0,75 *ccm* 2%ige alkoholische Phenolphthalein-Lösung enthalten sind (gesättigte wäßrige Phenolphthalein-Lösung), beginnt der Farbenumschlag des Phenolphthaleins bei einem p_H-Wert von 7,70. Ich berechnete daher mit Hilfe der Tillmansschen Gleichung in Wässern mit verschiedener Carbonathärte die zur Erreichung des p_H-Wertes 7,70 notwendige Menge an freier Kohlensäure, die während des Titrierens nicht gebunden wird und daher als Korrekturwert zur Verbesserung der Ergebnisse zu verwenden ist.

In der zur Berechnung verwendeten Gleichung:

$$p_H = \log \frac{2\,g \,.\, 10^7}{3{,}04 \,.\, f}$$

bedeutet g die gebundene, f die freie Kohlensäure in Milligrammen CO_2 je Liter. Zur Berechnung der freien Kohlensäure kann man die Gleichung folgendermaßen abändern:

$$\text{num. log } p_H = \frac{2\,g \,.\, 10^7}{3{,}04 \,.\, f}\,;\ \text{daraus folgt: } f = \frac{2\,g \,.\, 10^7}{3{,}04 \,.\, \text{num. log} \,.\, p_H}.$$

Setzt man an die Stelle von p_H den Wert 7,70, dann gestaltet sich die Gleichung folgendermaßen:

$$f = \frac{2\,g \,.\, 10^7}{3{,}04 \,.\, 50\,120\,000} = \frac{2\,g \,.\, 10^7}{1{,}5 \,.\, 10^8} = \frac{2\,g}{15}.\ \text{Somit ist } f = \frac{g}{7{,}5}\ .\ (1).$$

Aus diesem einfachen Zusammenhang läßt sich in jedem beliebigen calciumhydrogencarbonathaltigen (bzw. Carbonathärte aufweisenden) Wasser jene Menge der freien Kohlensäure berechnen, die zur Erreichung des p_H-Wertes 7,70 des Wassers notwendig ist. Diese freie Kohlensäure beträgt im Sinne der Gleichung (1) den 7,5ten Teil der an Calcium gebundenen Kohlensäure des Wassers; dieser Anteil ist in Gegenwart größerer Phenolphthaleinmengen durch Titration nicht zu erfassen.

Zwischen der in Gegenwart des Indikators Phenolphthalein nicht titrierbaren freien Kohlensäure und der Carbonathärte des Wassers konnte ich ferner noch folgenden Zusammenhang feststellen, der es ermöglicht, die unbestimmbare und als Korrektur zu verwendende freie Kohlensäure ohne jede Berechnung aus der Carbonathärte des Wassers zu ermitteln. Diesen Zusammenhang konnte ich aus folgenden Gleichungen ableiten:

$$L \cdot 2{,}8 = k \quad \text{und} \quad L \cdot 22 = g,$$

wobei L die Alkalinität, k die Carbonathärte und g die gebundene Kohlensäure bedeutet. Daraus folgt:

$$L = \frac{k}{2{,}8} \text{ und } L = \frac{g}{22}; \text{ dann ist } \frac{k}{2{,}8} = \frac{g}{22} \text{ und } g = \frac{22}{2{,}8} \cdot k,$$

folglich ist

$$g = 7{,}86 \cdot k \quad . \quad (2)$$

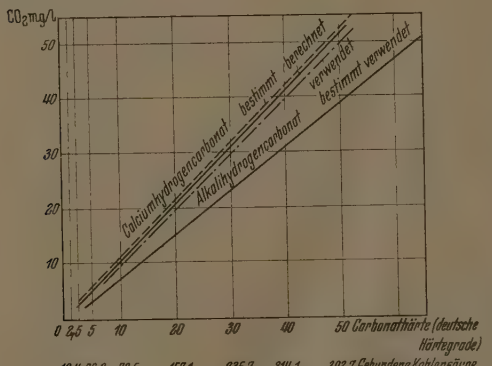


Abb. 35.
Korrekturwert von Hydrogencarbonatlösungen CO_2 mg/l

Substituiert man in der Gleichung 1 an die Stelle von g den Wert g der Gleichung 2, dann ändert sich Gleichung 1 folgendermaßen:

$$f = \frac{7{,}86 \cdot k}{7.5} = 1{,}04 \cdot k.$$

0,04 darf als Multiplikator bei der Berechnung des Korrekturwertes ohne besonderen Fehler vernachlässigt werden, daher ergibt sich endlich:

$$f = k \quad . \quad . \quad (3).$$

Dieses Ergebnis besagt, daß die in Gegenwart von großen Mengen des Indikators Phenolphthalein nicht bestimmbare und den p_H-Wert 7,70 bewirkende freie Kohlensäure, in Milligrammen/Liter ausgedrückt, zahlenmäßig gleich der Carbonathärte des Wassers ist.

Um zu zeigen, wie viel die durch die Vernachlässigung des Multiplikators 0,04 bei den Korrekturwerten hervorgerufene Änderung um 4% zahlenmäßig ausgedrückt beträgt, berechnete ich mit Hilfe der Gleichung $f = \frac{g}{7{,}5}$ in den Wässern mit einer Carbonathärte von 0,5—50 jene Mengen freie Kohlensäure, die den p_H-Wert 7,70 bewirken (siehe Tabelle I, S. 357 und Abb. 35).

Aus Tabelle I sind neben der Carbonathärte auch die gebundene Kohlensäure und die Alkalinität zu ersehen. Bei dem Vergleich der als

Tabelle I.

Berechnete Korrekturwerte von Calciumhydrogencarbonat-Lösungen.

Alkalinität	Gebundene Kohlensäure $mg\ CO_2/l$	Carbonathärte	Korrektur = gebund. Kohlensäure (CO_2) / 7,5	Alkalinität	Gebundene Kohlensäure $mg\ CO_2/l$	Carbonathärte	Korrektur = gebund. Kohlensäure (CO_2) / 7,5
0,18	3,85	0,5	0,51	7,32	161,0	20,5	21,4
0,35	7,70	1,0	1,02	7,50	165,0	21,0	22,0
0,53	11,5	1,5	1,53	7,68	168,9	21,5	22,5
0,71	15,6	2,0	2,08	7,89	173,5	22,0	23,1
0,89	19,4	2,5	2,58	8,03	176,8	22,5	23,5
1,07	23,5	3,0	3,13	8,21	180,7	23,0	24,0
1,25	27,3	3,5	3,64	8,39	184,6	23,5	24,6
1,43	31,5	4,0	4,20	8,57	188,5	24,0	25,1
1,61	35,3	4,5	4,70	8,75	192,4	24,5	25,6
1,78	39,2	5,0	5,22	8,93	196,4	25,0	26,1
1,96	43,0	5,5	5,72	9,11	200,3	25,5	26,7
2,14	47,1	6,0	6,28	9,28	204,2	26,0	27,2
2,32	50,9	6,5	6,78	9,46	208,1	26,5	27,7
2,50	55,0	7,0	7,33	9,64	212,1	27,0	28,2
2,68	58,8	7,5	7,84	9,82	216,0	27,5	28,8
2,85	62,7	8,0	8,36	10,00	220,0	28,0	29,3
3,03	66,5	8,5	8,86	10,18	223,9	28,5	29,8
3,21	70,6	9,0	9,41	10,36	227,9	29,0	30,3
3,39	74,4	9,5	9,92	10,54	231,8	29,5	30,9
3,57	78,5	10,0	10,4	10,71	235,7	30,0	31,4
3,75	82,5	10,5	11,0	11,07	243,5	31,0	32,5
3,93	86,5	11,0	11,5	11,42	251,2	32,0	33,5
4,11	90,4	11,5	12,0	11,78	259,2	33,0	34,5
4,28	94,2	12,0	12,5	12,14	267,1	34,0	35,6
4,46	98,1	12,5	13,0	12,50	275,0	35,0	36,6
4,64	102,1	13,0	13,6	12,85	282,7	36,0	37,7
4,82	106,0	13,5	14,1	13,21	290,6	37,0	38,7
5,00	110,0	14,0	14,6	13,57	298,5	38,0	39,8
5,18	113,9	14,5	15,1	13,92	306,2	39,0	40,8
5,35	117,9	15,0	15,7	14,28	314,1	40,0	41,9
5,53	121,8	15,5	16,2	14,64	322,0	41,0	42,9
5,71	125,6	16,0	16,7	15,00	330,0	42,0	44,0
5,89	129,5	16,5	17,2	15,35	337,7	43,0	45,0
6,07	133,5	17,0	17,8	15,71	345,6	44,0	46,1
6,25	137,4	17,5	18,3	16,07	353,5	45,0	47,1
6,43	141,4	18,0	18,8	16,42	361,2	46,0	48,2
6,61	145,3	18,5	19,3	16,78	369,1	47,0	49,2
6,78	149,2	19,0	19,8	17.14	377,0	48,0	50,3
6,96	153,1	19,5	20,4	17,50	385,0	49,0	51,3
7,14	157,1	20,0	20,9	17,85	392,7	50,0	52,4

Korrekturwert dienenden freien Kohlensäure mit der Carbonathärte kann man feststellen, daß beide Werte mit der Zunahme der Härte in gleichem Maße ansteigen, so daß man, zahlenmäßig ausgedrückt, vom praktischen Standpunkt freie Kohlensäure = Carbonathärte setzen darf. Nach den Angaben der Tabelle I (S. 357) und der Abb. 35 (S. 356) begeht man daher bei der Bestimmung der freien Kohlensäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator einen um so größeren Fehler, je größer die Carbonathärte des Wassers ist.

Die auf theoretischem Weg abgeleiteten Korrekturwerte sind erst dann anwendbar, wenn sie durch Untersuchungen im Laboratorium gestützt werden bzw. wenn sie sich auch in der Praxis bewährt haben. Ich führte daher folgenden Laboratoriumsversuch aus. Aus Calciumhydrogencarbonat-Lösungen, die verschiedenen Carbonathärten entsprechen, wird die freie Kohlensäure durch Luftbehandlung in der beschriebenen Weise vertrieben, wodurch Lösungen entstehen, die bis zu ihrem Neutralpunkt der Kohlensäure beraubt sind; je 100 *ccm* dieser Lösungen werden mit 0,75 *ccm* einer neutralisierten 2%igen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Die Titration wird mit kohlensäurefreien Seignettesalzlösungen wiederholt, nachdem festgestellt worden ist, daß die Salzsäuretitration durch das Seignettesalz bis zum p_H-Wert 7,70 nicht gestört wird. Die beim Titrieren verbrauchte Salzsäure wird in den Hydrogencarbonatlösungen gebunden und macht Kohlensäure in gleichwertigen Mengen frei, wodurch die Entfärbung des Phenolphthalein-Indikators zustande kommt. Ich rechnete daher die bei den verschiedenen Calciumhydrogencarbonat-Lösungen, die verschiedenen Carbonathärten entsprechen, verbrauchte 0,1 n-Salzsäure auf freie Kohlensäure um; die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle II und Abb. 35 zusammengestellt. Die angeführten Ergebnisse entsprechen demnach jenen Kohlensäuremengen, die den p_H-Wert der Neutralpunkte der Calciumhydrogencarbonat-Lösungen verschiedener Carbonathärte auf 7,70 herabsetzen.

Die Angaben in Tab. II (S. 359) lassen erkennen, daß die Menge der beim Titrieren frei gewordenen Kohlensäure mit einer zahlenmäßig befriedigenden Genauigkeit mit der Carbonathärte der Lösung übereinstimmt, wobei zu beachten ist, daß die Carbonathärte nach Beendigung der Titration abgenommen hat. Durch diese Versuchsreihe wird demnach meine theoretisch abgeleitete Berechnung bestätigt, wonach die in Gegenwart größerer Phenolphthalein-Indikatormengen unbestimmbare freie Kohlensäure, in Milligrammen/Liter ausgedrückt, zahlenmäßig der Carbonathärte des Wassers gleich ist.

Durch die vollständige Übereinstimmung der berechneten und der auf dem Versuchsweg bestimmten Korrekturwerte wird die Richtigkeit des Verfahrens erhärtet; daher durfte ich annehmen, daß sich die Korrekturwerte auch in alkalihydrogencarbonathaltigen Lösungen durch Versuche

bestimmen lassen. Diese Werte benötigt man nicht nur zur Verbesserung der Bestimmung der freien Kohlensäure in alkalihydrogencarbonathaltigen Wässern, sondern auch wegen der Korrekturen, die durch das während der Titration der freien Kohlensäure entstehende Natriumhydrogencarbonat erforderlich werden. Dieses entsteht auch bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in calciumhydrogencarbonathaltigen Wässern und kann in Wässern mit stärkerem Kohlensäuregehalt eine beträchtliche Menge ausmachen.

Tabelle II.

Im Versuchswege bestimmte Korrekturwerte von Calciumhydrogencarbonat-Lösungen.

Carbonathärte	p_H-Wert des Neutralpunktes	Verbrauch an 0,1n-HCl in *ccm* je 100 *ccm**)	Freigewordenes CO_2 *mg/l*	Verbliebene Carbonathärte	Korrektur = Carbonathärte
1,0	7,65	—	—	—	—
2,5	7,90	0,06	2,64	2,32	2,32
5,0	8,05	0,11	4,84	4,67	4,67
10,0	8,17	0,22	9,68	9,38	9,38
20,0	8,30	0,45	19,80	18,73	18,73
30,0	8,35	0,65	28,60	28,17	28,17
40,0	8,38	0,89	39,16	37,49	37,49

*) Mittelwert von 4 Titrationen.

Die auf die oben beschriebene Weise hergestellten neutralen Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen verschiedener Konzentration titrierte ich daher mit 0,1 n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator (0,75 *ccm* der neutralisierten alkoholischen 2%igen Lösung auf 100 *ccm* Wasser) unter vorsichtiger Vermeidung jeder Erschütterung. Die beim Titrieren verbrauchte 0,1 n-Salzsäure wurde auf freie Kohlensäure umgerechnet und die während des Titrierens sich einstellende Verminderung der gebundenen Kohlensäure beachtet; die Ergebnisse erhellen aus Tab. III (S. 360) und Abb. 35 (S. 356). Da die mit Kalium- und Natriumhydrogencarbonat ausgeführten Versuche zu demselben Ergebnis führten, werden sie zusammenfassend nur einmal angeführt.

Tabelle III und Abb. 35 zeigen, daß die Menge der in alkalihydrogencarbonathaltigen Lösungen zur Entfärbung des Phenolphthaleins bzw. zur Erreichung des p_H-Wertes 7,70 notwendigen frei gewordenen Kohlensäure, in Milligrammen/Liter ausgedrückt, vom praktischen Standpunkt einem Zehntel der in der Lösung verbliebenen gebundenen Kohlensäure gleich ist — ausgenommen die Wässer von ganz geringem Gehalt an gebundener Kohlensäure (0—30 *mg/l*). Dieser Feststellung kommt insofern praktische Bedeutung zu, als man dadurch die Menge der mit Hilfe der Phenolphthalein-Titration nicht bestimmbaren freien Kohlensäure

auch in den alkalihydrogencarbonathaltigen Wässern ohne besondere Berechnung und ohne die Zuhilfenahme einer Tabelle in sehr einfacher Weise bestimmen kann; zu der genauen Kohlensäurebestimmung ist die letzterwähnte Kohlensäuremenge jedenfalls als Korrekturwert in Rechnung zu stellen.

Tabelle III.

Im Versuchswege bestimmte Korrekturwerte von Alkalihydrogencarbonat-Lösungen.

Gebundene CO_2 *mg/l*	p_H-Wert des Neutralpunktes	Verbrauch an 0,1n-HCl in *ccm* je 100 *ccm**)	Freigewordenes CO_2 *mg/l*	Verbliebene gebundene CO_2 *mg/l*	Korrektur = $\frac{\text{gebundene } CO_2}{10}$
7,7	7,55	—	—	—	—
19,4	7,70	—	—	19,40	—
39,2	7,90	0,080	3,52	37,44	3,74
78,5	8,10	0,165	7,26	74,87	7,48
157,1	8,22	0,340	14,96	149,62	14,96
235,7	8,27	0,510	22,44	224,48	22,44
314,1	8,32	0,670	29,48	299,36	29,94
392,7	8,35	0,850	37,40	374,00	37,40
3927,0	8,10	8,750†)	385,00	3734,00	373,40

*) Mittelwert von 4 Titrationen.
†) Farbumschlag unscharf.

Nach den Aufzeichnungen in den Tabellen II (S. 359) und III sowie Abb. 35 bedürfen die Alkalihydrogencarbonat-Lösungen geringerer Korrekturwerte als die Calciumhydrogencarbonat-Lösungen. Dies gelangt auch darin zum Ausdruck, daß die Alkalihydrogencarbonate bis zu einem Gehalt von 20 *mg/l* gebundener Kohlensäure negative Korrekturwerte aufweisen. Dies sind jedoch so niedrige Werte, daß ihrer Feststellung keine praktische Bedeutung zukommt. Nach Abb. 35 hat man daher bis zu dem Gehalt an gebundener Kohlensäure von 20 *mg/l* die Korrektur = 0, zwischen 20 und 25 *mg/l* = 1 *mg* und zwischen 25 und 30 *mg/l* = 2 *mg* als positiven Korrekturwert in Rechnung zu stellen. Von 30 *mg/l* gebundener Kohlensäure an aufwärts ist ein Zehntel der gebundenen Kohlensäure gleich dem Korrekturwert.

Die für die Calcium- und Alkalihydrogencarbonat-Lösungen berechneten bzw. durch Versuche bestimmten Korrekturwerte lassen sich demnach aus den Ergebnissen der Wasseranalyse leicht und ohne besondere Berechnung feststellen; ihre Anwendung wird dadurch außerordentlich erleichtert, daß die Benutzung einer Tabelle überflüssig ist. Zur Korrektur der mit Hilfe einer Natriumcarbonatlösung in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator (0,75 *ccm* der neutralen alkoholischen 2%igen Lösung in 100 *ccm* Wasser) titrierten freien Kohlensäure kommen auf

Grund der ausgeführten Untersuchungen je nach der Zusammensetzung des Wassers drei Möglichkeiten in Betracht.

1. Das untersuchte Wasser enthält keine Alkalihydrogencarbonate. Man rechnet dann zu der mittels Titration gefundenen, in Milligammen je Liter ausgedrückten freien Kohlensäure die Carbonathärte und $^1/_{10}$ der gefundenen freien Kohlensäure hinzu, falls diese 30 *mg/l* überstiegen hat, um dadurch auch den Einfluß des während des Titrierens entstandenen Natriumhydrogencarbonats zu beachten. Die beim Titrieren mit Natriumcarbonat entstandene gebundene Kohlensäure ist nämlich gleich der Menge der gefundenen freien Kohlensäure. Ist der Gehalt an freier Kohlensäure geringer als 20 *mg/l*, so darf die Korrektur nicht erhöht werden, bei dem Gehalt von 20—25 *mg/l* muß hingegen die Korrektur um 1 *mg*, bei 25—30 *mg/l* um 2 *mg* erhöht werden.

2. Das untersuchte Wasser enthält keine Calciumhydrogencarbonate, sondern nur Alkalihydrogencarbonate. Hier wird zu dem mittels Titration gewonnenen Gehalt an freier Kohlensäure (Milligramm/Liter) $^1/_{10}$ des Gehalts an gebundener Kohlensäure (Milligramm/Liter) und $^1/_{10}$ der gefundenen freien Kohlensäure (Milligramm/Liter) — auch bei einem Gehalt an freier Kohlensäure von 1—30 *mg/l* — hinzugerechnet.

3. Das untersuchte Wasser enthält sowohl Calciumhydrogencarbonate als auch Alkalihydrogencarbonate: Zur gefundenen freien Kohlensäure (Milligramm/Liter) rechnet man die Carbonathärte des Wassers und $^1/_{10}$ des Gehalts an freier Kohlensäure (Milligramm/Liter) — auch bei 1 bis 30 *mg/l* Gehalt an freier Kohlensäure — hinzu. Außerdem muß die Korrektur auch noch um $^1/_{10}$ der an die Alkalimetalle gebundenen Kohlensäure (Milligramm/Liter) erhöht werden; dieser Wert kann aus dem Unterschied zwischen der tatsächlich gefundenen Alkalinität und der der Carbonathärte entsprechenden Alkalinität durch Multiplikation mit 2,2 berechnet werden.

$^1/_{10}$ der noch unkorrigierten freien Kohlensäure darf nur dann als Korrekturwert verwendet werden, wenn zur Titrierung Natriumcarbonat benutzt worden ist, da dann die während des Titrierens entstandene gebundene Kohlensäure der Menge der freien Kohlensäure gleich ist. Wird zum Titrieren Natriumhydroxyd verwendet, dann darf die Korrektur bloß um $^1/_{20}$ der freien Kohlensäure erhöht werden, da hier bloß halb soviel gebundene Kohlensäure gebildet wird wie beim Titrieren mit Natriumcarbonat.

Um mich von der Brauchbarkeit meiner berechneten und auf dem Versuchswege bestimmten Korrekturwerte zu überzeugen, führte ich Untersuchungen mit wäßrigen Lösungen aus, die allen drei Typen entsprachen und die eine bekannte Menge freier Kohlensäure enthielten. Dies ist einfach und genau durchführbar, indem man kohlensäurefreie Hydrogencarbonatlösungen vorsichtig mit 0,1 n-Salzsäure versetzt, wodurch

gleichwertige Kohlensäure frei wird. Zum Dosieren der Salzsäure hat man sich einer Pipette mit doppelter Marke zu bedienen, die man bis zum Boden des Gefäßes einführen muß, das die Hydrogencarbonatlösung enthält; bei einfachem Einträufeln kann es nämlich beim Freiwerden größerer Kohlensäuremengen zu starkem Kohlensäureverlust kommen. Während des Titrierens läßt sich der Kohlensäureverlust nur dadurch vermeiden, daß man den größten Teil der zur Bindung der freigewordenen Kohlensäure notwendigen Natriumcarbonatlösung dem untersuchten Wasser auf einmal zusetzt; zur Vollendung der Titration genügen dann wenige Tropfen der Reagenslösung. Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen der freien Kohlensäure dienten der Überprüfung meiner Korrekturwerte (Ergebnisse siehe Tabelle IV, S. 363).

Wie aus Tabelle IV zu erkennen ist, zeigen die korrigierten Kohlensäurewerte eine befriedigende Übereinstimmung mit der Menge der freigewordenen Kohlensäure; dieser Umstand spricht ebenfalls für die Brauchbarkeit meiner Korrekturwerte. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß der Korrekturwert bei den härteren (Nr. 4) und den stärker alkalihydrogencarbonathaltigen (Nr. 13 und 19), aber wenig freie Kohlensäure enthaltenden Wässern mehr als 100% der mit Hilfe der Titrierung bestimmbaren freien Kohlensäuremenge beträgt. Die Vernachlässigung der Korrekturen könnte demnach in derartigen Fällen zu schweren Fehlern führen, was jedenfalls zu vermeiden ist.

Mit Hilfe meiner Korrekturwerte können auch die ganz geringen Mengen freier Kohlensäure bzw. jene, die kleiner sind als der Korrekturwert, berechnet werden, und zwar auch in jenen Wässern, die auf Phenolphthalein alkalisch reagieren, daher mit Hilfe eines alkalischen Reagenses nicht titriert werden können. In derartigen Fällen geht die Berechnung bzw. Bestimmung der freien Kohlensäure folgendermaßen vor sich. 100 *ccm* zu untersuchendes Wasser, dem die notwendige Phenolphthaleinmenge beigemengt worden ist, wird mit 0,1 n-Salzsäure bis zur Entfärbung titriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter an 0,1 n-Salzsäure wird mit 44 multipliziert und auf freie Kohlensäure — in Milligrammen je Liter ausgedrückt — umgerechnet. Dadurch wird jene Menge an freier Kohlensäure bestimmt, die zur Verminderung des p_H-Wertes des untersuchten Wassers auf 7,70 notwendig ist. Durch Addition der Korrekturwerte bestimmt man hierauf den Korrekturwert, der jene Menge der freien Kohlensäure in Milligrammen/Liter ausdrückt, die den p_H-Wert des Neutralpunktes des untersuchten Wassers auf 7,70 herabsetzt. Bei der Berechnung des Korrekturwertes ist aber in derartigen Fällen zu beachten, daß die Carbonathärte bzw. der an Alkalien gebundene Kohlensäuregehalt des untersuchten Wassers entsprechend der bei der Titrierung verbrauchten 0,1 n-Salzsäuremenge gesunken ist. Der berechnete Korrekturwert ist dann mit der bei der Titration mit 0,1 n-Salzsäure frei-

Tabelle IV.

Versuchsergebnisse von Lösungen, die bekannte Mengen von freier Kohlensäure enthalten.

Serie	Carbonathärte	Gesamte gebundene Kohlensäure *mg* CO_2/l	An Alkalien gebundene Kohlensäure *mg* CO_2/l	Zu einer Lösung von 100 *ccm* gegebene 0,1 *ccm* Salzsäure	Verblieben: Carbonathärte	Verblieben: gesamte gebundene Kohlensäure *mg* CO_2/l	Verblieben: an Alkalien gebundene Kohlensäure *mg* CO_2/l	Gefundene unkorrigierte freie Kohlensäure *mg* CO_2/l	Korrektur	Korrigierte freie Kohlensäure *mg* CO_2/l	Freigewordene Kohlensäure *mg* CO_2/l	Bemerkungen
1	6,4	—	0	0,5	5,0	—	0	16,8	5 + 0 = 5	21,8	22,0	
2	10,6	—	0	2,0	5,0	—	0	74,0	7,4 + 5,0 = 12,4	86,4	88,0	
3	19,0	—	0	5,0	5,0	—	0	201,0	20,1 + 5,0 = 25,1	226,1	220,0	
4	16,4	—	0	0,5	15,0	—	0	8,0	15,0	23,0	22,0	
5	19,0	—	0	2,0	13,4	—	0	68,0	6,8 + 13,4 = 20,2	88,2	88,0	
6	29,0	—	0	5,0	15,0	—	0	189,0	18,9 + 15,0 = 33,9	222,9	220,0	Bis zur Entfärbung verbraucht 0,17 *ccm* 0,1 n-HCl.
7	32,0	—	0	0,5	30,6	—	0	0	30,1 — 7,5 = 22,6	22,6	22,0	
8	32,0	—	0	2,0	26,4	—	0	55,0	5,5 + 26,4 = 31,9	86,9	88,0	
9	32,0	—	0	5,0	18,0	—	0	181,6	18,2 + 18,0 = 36,2	217,2	220,0	
10	0	—	50,1	0,5	0	—	39,1	17,6	1,8 + 3,9 = 5,7	23,3	22,0	
11	0	—	83,1	2,0	0	—	39,1	78,1	7,8 + 3,9 = 11,7	89,8	88,0	
12	0	—	149,1	5,0	0	—	39,1	203,0	20,3 + 3,9 = 24,2	227,2	220,0	
13	0	—	129,0	0,5	0	—	118,0	12,0	1,2 + 11,8 = 13,0	25,0	22,0	
14	0	—	162,0	2,0	0	—	118,0	65,9	6,6 + 11,8 = 18,4	84,3	88,0	
15	0	—	228,0	5,0	0	—	118,0	193,4	19,3 + 11,8 = 31,1	224,5	220,0	
16	5,0	78,5	39,2	0,5	5,0	67,5	28,2	15,2	1,5 + 5 + 2,8 = 9,3	24,5	22,0	
17	5,0	78,5	39,2	2,0	4,3	34,5	0	77,1	7,7 + 4,3 = 11,0	88,1	88,0	
18	5,0	78,5	39,2	3,7	0	0	0	140,2	14,0	154,2	157,1	
19	10,0	157,0	78,5	0,5	10,0	146,0	67,5	8,0	0,8 + 10 + 6,7 = 17,5	25,5	22,0	
20	10,0	157,0	78,5	2,0	10,0	113,0	34,5	67,1	6,7 + 10 + 3,4 = 20,1	87,2	88,0	
21	10,0	157,0	78,5	5,0	6,0	47,0	0	190,9	19,1 + 6,0 = 25,1	216,0	220,0	
22	15,0	235,7	117,8	0,5	15,0	224,7	106,8	0	10,6 + 15,0 = 25,6 — 2,2 = 23,4	23,4	22,0	Bis zur Entfärbung verbraucht 0,05 *ccm* 0,1 n-HCl.
23	15,0	235,7	117,8	2,0	15,0	191,7	73,8	57,9	5,8 + 15 + 7,4 = 28,2	86,1	88,0	
24	15,0	235,7	117,8	5,0	15,0	125,7	7,8	181,9	18,2 + 15 + 0,8 = 34,0	215,9	220,0	

gewordenen Kohlensäuremenge zu vergleichen; es gibt dann drei Möglichkeiten.

1. Der Korrekturwert ist größer als die der verbrauchten 0,1 n-Salzsäure entsprechende und auf Milligramme Liter umgerechnete Menge an freier Kohlensäure. Dies bedeutet, daß im untersuchten Wasser freie Kohlensäure vorhanden war, die bloß durch die freigewordene Kohlensäure ergänzt werden mußte, um den p_H-Wert 7,70 zu erreichen. Der Unterschied zwischen dem Korrekturwert und der freigewordenen Kohlensäure ergibt demnach die im Wasser vorhandene freie Kohlensäure.

2. Der Korrekturwert ist gleich der Menge der freigewordenen Kohlensäure (Milligramme/Liter). Das besagt, daß im untersuchten Wasser keine freie Kohlensäure vorhanden ist, da zur Herabsetzung des p_H-Wertes des untersuchten Wassers auf 7,70 eben die als Korrektur zu verwendende Kohlensäuremenge notwendig war. In diesem Fall muß daher der p_H-Wert des untersuchten Wassers dem p_H-Wert des Neutralpunktes gleich sein.

3. Der Korrekturwert ist kleiner als die freigewordene Kohlensäuremenge (Milligramme/Liter); der p_H-Wert des untersuchten Wassers ist dann höher als der p_H-Wert des Neutralpunktes, das Wasser enthält demnach auch normale Carbonate. Bei der gleichzeitigen Bestimmung der Carbonate und Hydrogencarbonate ist das Gesagte ebenfalls zu beachten.

Als Beispiel für die aufgezählten Fälle dienen die Lösungen Nr. 7 und 22 der Tabelle IV; die Berechnungen sollen daher hier eingehender beschrieben werden. Lösung Nr. 7 enthält nur Calciumhydrogencarbonat; nach dem Freiwerden von 22 *mg/l* Kohlensäure sinkt die Carbonathärte von 32 auf 30,6, die Reaktion bleibt aber hinsichtlich Phenolphthalein noch alkalisch. Zur Erreichung der Entfärbung werden 0,17 *ccm* 0,1 n-Salzsäure benötigt, wobei die Carbonathärte weiter auf 30,1 gesunken ist. Die freigewordene Kohlensäure beträgt: $0{,}17 \cdot 44 = 7{,}48$ *mg/l*. Subtrahiert man vom Korrekturwert die freigemachte Kohlensäure ($30{,}1 - 7{,}5 = 22{,}6$ *mg/l*), dann erhält man den Gehalt des untersuchten Wassers an freier Kohlensäure, der mit der freigemachten Kohlensäure recht gut übereinstimmt.

Lösung 22 enthält Calciumhydrogencarbonat, das die Carbonathärte hervorruft, außerdem auch noch Alkalihydrogencarbonat. Nach dem Freiwerden von 22 *mg/l* Kohlensäure sinkt die an die Alkalien gebundene Kohlensäure von 117,8 *mg/l* auf 106,8 *mg/l*, während die Carbonathärte unverändert 15,0 bleibt. Bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins wurden 0,05 *ccm* 0,1 n-Salzsäure verbraucht; inzwischen ist die an die Alkalien gebundene Kohlensäure um weitere 1,1 *mg/l*, also auf 105,7 *mg/l* gesunken. Die anzubringende Korrektur beträgt demnach: $15{,}0 + 10{,}6$

= 25,6. Die freigewordene Kohlensäure beträgt: 44 . 0,05 = 2,2 *mg/l*, der Unterschied zwischen den beiden Werten (25,6 — 2,2 = 23,4 *mg/l*) entspricht dem Gehalt des untersuchten Wassers an freier Kohlensäure, der mit der Menge der im Wasser freigewordenen Kohlensäure genügend genau übereinstimmt.

Zum Nachweis der Richtigkeit meiner Korrekturwerte scheint noch ein Verfahren geeignet, das auf den tatsächlich gefundenen und den nach der Tillmansschen Gleichung berechneten p_H-Werten beruht. Die mit Hilfe der Gleichung berechneten p_H-Werte stimmen nur dann mit den gefundenen p_H-Werten überein, wenn die als Ergebnis der Titration gewonnene freie Kohlensäure durch die in der oben beschriebenen Weise berechneten Korrekturen korrigiert wird. Im entgegengesetzten Fall ist der berechnete p_H-Wert höher als der gefundene p_H-Wert, was besagt, daß nicht die gesamte tatsächlich vorhandene freie Kohlensäure beachtet worden ist. Die Richtigkeit dieser Behauptungen geht aus den Untersuchungen hervor, die ich an 30 natürlichen Wässern ausgeführt habe (siehe Tabelle V, S. 366).

Bei der Auswahl der in der Tabelle V angeführten Brunnen, Quellen und Bodenwässer achtete ich darauf, daß diese keine Alkalihydrogencarbonate enthielten, da die Tillmanssche Gleichung in diesen Fällen keine richtigen p_H-Werte ergibt. In der Tabelle sind die Wässer nach zunehmendem Gehalt an freier Kohlensäure angeordnet, daher beträgt die Korrektur bei den ersten 9 Wässern, deren Gehalt an unkorrigierter freier Kohlensäure geringer ist, fast 100%, bei Wasser Nr. 1 wird dieser Wert sogar übertroffen. Der Unterschied zwischen den mit zweierlei Arten freier Kohlensäure berechneten p_H-Werten ist bei diesen Wässern am größten und schwankt zwischen 0,2 und 0,3. Bei den anderen Wässern, deren Gehalt an freier Kohlensäure im Vergleich zu den vorigen größer ist, wird die freie Kohlensäure durch die Korrektur bloß in geringerem Maße gesteigert und dadurch besteht auch ein geringerer Unterschied zwischen den berechneten p_H-Werten. Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß durch die Vernachlässigung bzw. Ausschaltung der Korrektur die bedeutendsten Fehler bei der Untersuchung der Wässer mit geringerem Gehalt an freier Kohlensäure unterlaufen. Bei den stark kohlensäurehaltigen Wässern (über 200 *mg/l*) Nr. 26—30 ruft die Korrektur lediglich eine Erhöhung von 10—20% hervor, was auch aus dem geringeren Unterschied (0,07) zwischen den mit zweierlei Kohlensäuremengen berechneten p_H-Werten zu sehen ist.

Aus Tabelle V erhellt noch folgendes: Bei allen jenen Wässern, in denen der Einfluß der Korrekturen unbedeutend ist, führen die mit Hilfe der Tillmansschen Gleichung berechneten p_H-Werte auch bei der Verwendung der unkorrigierten freien Kohlensäure zu einem Ergebnis, das den tatsächlich gefundenen p_H-Werten nahe kommt. Dieser Umstand spricht für die Richtigkeit der Gleichung, daher ist bei Wässern mit

Tabelle V. In natürlichen Wässern gemessene, sowie mit korrigierter und unkorrigierter freier CO_2 berechnete p_H-Werte.

Serie	Ursprung des Wassers und	Tiefe des Brunnens *m*	Carbonathärte	Gefundene freie Kohlensäure *mg* CO_2/l	Korrektur = Carbonathärte + freie Kohlensäure ($CO_2/10$)	Korrigierte freie Kohlensäure *mg* CO_2/l	Berechnete p_H-Werte: mit unkorrigierter freier Kohlensäure (CO_2)	Berechnete p_H-Werte: mit korrigierter freier Kohlensäure (CO_2)	Bestimmter p_H-Wert
1	Bonyhád, Vörösmarthy Platz	119	18,0	16,5	18 + 0 = 18	34,5	7,76	7,45	7,50
2	Bácsa, Szent István Straße	32	13,0	17,3	13 + 0 = 13	30,3	7,60	7,36	7,35
3	Isaszeg, Széchényi Straße	32	16,0	18,9	16 + 0 = 16	34,9	7,65	7,39	7,41
4	Nagyfödémes, Schule	24	16,0	19,6	16 + 0 = 16	35,6	7,62	7,37	7,24
5	Vitka, neben der Kirche	38	11,0	21,6	11 + 1 = 12	33,6	7,44	7,23	7,25
6	Budapest, Aréna Straße, Grundwasser	—	18,0	22,3	18 + 1 = 19	41,3	7,62	7,36	7,35
7	Gödöllö, Gesundheitshaus	110	17,0	22,5	17 + 1 = 18	40,5	7,60	7,34	7,35
8	Cinkota, Batthányi Straße	38	19,0	26,4	19 + 2 = 21	47,4	7,57	7,31	7,34
9	Für, Gesundheitshaus	89	25,0	32,6	25 + 3,3 = 28,3	60,9	7,60	7,34	7,40
10	Tiszamogyórós, Feuerwehrdepot	—	12,0	34,1	12 + 3,4 = 15,4	49,5	7,26	7,10	7,15
11	Hidaskürt, Hauptstraße	66	19,0	35,1	19 + 3,5 = 22,5	57,6	7,44	7,23	7,18
12	Érsekujvár, Czuczor Platz	38	18,0	45,3	18 + 4,5 = 22,5	67,8	7,29	7,14	7,20
13	Petöháza, Kis Straße	47	22,0	49,0	22 + 4,9 = 26,9	75,9	7,38	7,18	7,23
14	Budapest, MÁV Krankenhaus, Grundwasser	—	19,0	58,2	19 + 5,8 = 24,8	83,0	7,23	7,08	7,05
15	Szombathely, Wasserwerk, Brunnengruppe II	14	11,5	61,8	11,5 + 6,2 = 17,7	79,5	6,99	6,86	6,85
16	Szombathely, Wasserwerk, Brunnengruppe I	14	12,5	62,6	12,5 + 6,3 = 18,8	81,4	7,03	6,90	6,83
17	Szombathely, Wasserwerk, Brunnengruppe III	14	11,5	63,4	11,5 + 6,3 = 17,8	81,2	6,98	6,84	6,85
18	Torja, Sanatorium, Grundwasser	—	5,3	70,8	5,3 + 7,1 = 12,4	83,2	6,61	6,54	6,43
19	Gyarmat, Magyar Straße	110	26,0	71,8	26 + 7,2 = 33,2	105,0	7,28	7,12	7,08
20	Szombathely, Wasserwerk	93	24,0	82,4	24 + 8,2 = 32,2	114,6	7,18	7,04	7,05
21	Érsekujvár, Krankenhaus	7	31,0	85,7	31 + 8,6 = 39,6	125,3	7,28	7,12	7,15
22	Zsigárd, Gemeindehaus	52	27,0	94,7	27 + 9,5 = 36,5	131,2	7,17	7,03	7,02
23	Torja, Sanatorium, Wasserleitung	—	4,4	110,2	4,4 + 11 = 15,4	125,6	6,37	6,27	6,25
24	Pestszenterzsébet, Magyar Straße, Grundwasser	—	41,0	127,8	41 + 12,8 = 53,8	181,6	7,23	7,07	7,13
25	Beregszász, Teleki Straße	42	20,0	142,5	20 + 14,2 = 34,2	176,7	6,87	6,77	6,80
26	Beregszász, Gerichtshof	40	17,5	231,5	17,5 + 23,1 = 40,6	272,1	6,60	6,53	6,58
27	Beregszász, Gesundheitshaus	36	19,0	255,4	19 + 25,5 = 44,5	299,9	6,59	6,52	6,56
28	Nagydobrony, Schule	96	12,5	275,2	12,5 + 27,5 = 40	315,2	6,39	6,32	6,30
29	Torja, Karls-Quelle	—	14,0	314,7	14 + 31,5 = 45,5	360,2	6,38	6,31	6,34
30	Torja, Quelle zwischen zwei Sanatorien	—	19,5	1652	19,5 + 165,2 = 184,7	1837	5,79	5,75	5,75

geringerem Gehalt an freier Kohlensäure nur diese zu korrigieren, aber nicht die Konstante der Gleichung innerhalb gewisser Grenzen je nach dem Gehalt an gebundener Kohlensäure zu ändern — wie dies Strohecker (5) meinte —, um berechnete p_H-Werte zu erhalten, die den tatsächlich gefundenen p_H-Werten entsprechen. Die Übereinstimmung der mit Hilfe der korrigierten freien Kohlensäure berechneten und der tatsächlich gefundenen p_H-Werte in den verschiedenen natürlichen Wässern spricht ebenfalls für die Richtigkeit der Berechnung meiner Korrekturwerte.

Bei dem Vergleich meiner mit Hilfe der Korrektur erhaltenen Werte der freien Kohlensäure mit den nach dem Verfahren von Tillmans gewonnenen Werten läßt sich feststellen, daß es Tillmans gelungen ist, durch die Verdünnung der härteren Wässer im Verhältnis 1:1 den möglichen Fehler in dem verdünnten Wasser auf genau die Hälfte zu vermindern. Damit wird aber an dem Ergebnis nichts geändert, denn nach der dem Maß der Verdünnung entsprechenden Multiplikation bleibt der Fehler ebenso groß, wie wenn die Bestimmung im unverdünnten Wasser vorgenommen worden wäre. Im Sinne meiner Korrekturwerte ist dies damit zu erklären, daß die Möglichkeit eines Fehlers bei der Untersuchung verdünnter Wässer genau dem Maß der Verdünnung entsprechend sinkt. Obwohl Tillmans erkannt hatte, daß sich die Bestimmung der freien Kohlensäure in weicheren Wässern mit größerer Genauigkeit bewerkstelligen ließ, bezieht sich dies nicht auf die Verdünnung weicher gewordenen bzw. auf die an gebundener Kohlensäure ärmer gemachten Wässer. Mit Hilfe der durch Tillmans empfohlenen Verdünnung läßt sich demnach die Genauigkeit der Bestimmung der freien Kohlensäure nicht erhöhen, hingegen kann man bei etwa kohlensäurereicheren Wässern durch die technisch schwerer ausführbare Verdünnung noch größere Ungenauigkeiten begehen.

Die bei der Untersuchung ganz weicher oder durch die Verdünnung sehr weich gemachter Wässer mit Hilfe des Tillmansschen Verfahrens gefundenen Werte erscheinen erfahrungsgemäß etwas hoch. Hierfür geben die Tabellen II (S. 359) und III (S. 360) sowie die Abb. 34 (S. 352) eine Erklärung: Der Neutralpunkt der weicheren Wässer liegt unter dem p_H-Wert des anfänglichen Farbenumschlags der nach Tillmans verwendeten Phenolphthaleinmenge. Die weicheren Wässer werden demnach nach Tillmans übertitriert, da der Farbenumschlag des Indikators Phenolphthalein weit über dem Neutralpunkt erfolgt.

Abgesehen von den Wässern, die weicher sind als 5^0 und härter als 10^0, nimmt nach Abb. 34 der bei dem Tillmansschen Verfahren mögliche Fehler, falls man sich der Verdünnung nicht bedient, nur geringere Grade an, da die Phenolphthaleinmenge so günstig gewählt ist, daß der Beginn des Farbenumschlags in nächster Nähe der p_H-Werte der Neutralpunkte

jener Wässer liegt, die weicher sind als 10^0 und härter als 5^0. In Deutschland, wo das Vorkommen härterer Wässer zu den Seltenheiten gehört, kann man daher mit dem Verfahren von Tillmans in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle genügend genaue Ergebnisse erzielen. Bei uns hingegen, wo wieder jene Wässer seltener sind, die weicher sind als 10^0, führt die Verwendung des Tillmansschen Verfahrens zu fehlerhaften Ergebnissen. Mit Hilfe meiner Korrekturwerte gelangt man aber zu richtigen Ergebnissen, es ist nur zu beachten, daß beim Titrieren mit Natriumhydroxyd halb so viel Hydrogencarbonat gebildet wird wie bei der Verwendung von Natriumcarbonat.

Vergleicht man meine Korrekturwerte mit den Korrekturtabellen Winklers (2), so findet sich nur insofern ein Parallelismus, als sich mit der Zunahme der gebundenen Kohlensäure auch die Korrekturwerte Winklers erhöhen, jedoch in bedeutend geringerem Maße als die meinigen. Die Ursache dieses Unterschieds sehe ich darin, daß Winkler zum Titrieren eine rein willkürlich gewählte Phenolphthaleinmenge benutzt, deren Farbenumschlag sich bei einem höheren p_H-Wert einstellt, daher hat er im Sinne der Abb. 34 die weicheren Wässer ebenfalls übertitriert und er erhielt bei der Untersuchung der letzteren negative Korrekturwerte. Eine weitere Ursache des Unterschieds ist darin zu suchen, daß Winkler (2) ein gleiches Verhalten der Calciumhydrogencarbonate und Natriumhydrogencarbonate angenommen hatte — was jedoch nach Tab. II (S. 359) und III (S. 360) sowie Abb. 35 nicht der Fall ist —; daher arbeitete er seine Korrekturwerte nur in bezug auf Natriumhydrogencarbonatlösungen aus. Der Korrekturtabelle haftet ferner der Fehler an, daß das während des Titrierens entstandene Natriumhydrogencarbonat nicht genügend gleichmäßig beachtet wird. Die Benutzung der Tabelle ist umständlich, da Umrechnungen notwendig sind; infolge der aufgezählten Mängel erhält man keine richtigen Werte. Bedient man sich des Titrierens mit Natriumcarbonat nach dem Verfahren Winklers und benutzt man Phenolphthalein in genügender Menge, dann werden die Ergebnisse der Titrierung durch meine Korrekturwerte, die ohne jede Tabelle lediglich aus den analytischen Angaben sehr einfach zu berechnen sind, in vollkommen genügendem Maße verbessert und dadurch wird auch die Genauigkeit der Bestimmung der freien Kohlensäure erhöht.

Die genaue Bestimmung der freien Kohlensäure hat in der Praxis große Bedeutung, denn nur durch die Kenntnis der ganzen Menge der freien Kohlensäure ist man imstande, die Kalk-, Beton- oder Eisenaggressivität der verschiedenen Leitungs- und Grundwässer festzustellen; dies ist aber notwendig, um die Kanal-, Gas- und Wasserleitungsrohre rechtzeitig vor der Aggressivität des Wassers zu schützen. Eben in neuester Zeit wurde in den verschiedensten Ländern wiederholt darüber berichtet, welch große Zerstörungen die nicht rechtzeitig bemerkten, durch freie

Kohlensäure verursachten Korrosionen anrichten können. Die Vermeidung solcher Schäden stellt aber heute, in Anbetracht der erschwerten Rohstoffbeschaffung, ein nationales Interesse ersten Ranges dar. Die genaue Bestimmung der Menge der freien Kohlensäure muß daher mit größter Sorgfalt ausgeführt werden, was auf Grund meiner Ergebnisse nur durch die Verwendung richtiger Korrekturwerte möglich ist.

Zusammenfassung.

Die bei der Bestimmung des Gehaltes an freier Kohlensäure im Wasser vorkommenden Fehler sind auf die Verwendung des Phenolphthaleins als Indikator zurückzuführen, da die Farbenveränderung des Phenolphthaleins bei niedrigeren p_H-Werten, als den neutralen Hydrogencarbonatlösungen verschiedener Konzentration entsprechen, eintritt. Die hierdurch entstandenen Fehler können durch die Verwendung von Korrekturen beseitigt werden, die bei Verwendung von größeren Mengen Phenolphthalein aus den analytischen Daten des Wassers festgestellt werden können und aus folgenden Faktoren zusammengesetzt sind: Aus der Carbonathärte des Wassers, aus $^1/_{10}$ der durch Titration mit Natriumcarbonat gewonnenen freien Kohlensäure (mg/l) und aus $^1/_{10}$ der an die Alkalimetalle gebundenen Kohlensäure. Die mit den Korrekturen, die durch Addition dieser Faktoren erhalten werden, verbesserten Werte für die freie Kohlensäure machen die Bestimmung der freien Kohlensäure auf Grund von Bestimmungen an Lösungen, die bekannte freie Kohlensäuremengen enthalten, vollkommen genau.

Aus den Korrekturen sind mit Hilfe von Titration mit Salzsäure auch ganz geringe Mengen freier Kohlensäure zu berechnen. Die Richtigkeit der Korrekturen wird auch noch durch die tatsächlich gemessenen und nach der Gleichung von Tillmans berechneten p_H-Werte bewiesen. Die berechneten p_H-Werte stimmen nur dann mit den tatsächlich gemessenen p_H-Werten überein, wenn die Berechnung mit der korrigierten freien Kohlensäure erfolgt.

Literatur.

1. J. Tillmans und O. Heublein, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24**, 429 (1912) und **33**, 289 (1917); vgl. diese Ztschrft. **61**, 198 und 200 (1922).

2. L. W. Winkler, diese Ztschrft. **53**, 746 (1914); ferner Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 335 (1916) u. Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **33**, 443 (1917).

3. Ohlmüller-Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, 5. Aufl., S. 33 (1931).

4. Handbuch der Lebensmittelchemie, VIII, 2. Teil, S. 51 (1940).

5. R. Strohecker, diese Ztschrft. **107**, 321 (1936) u. Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 299 (1936).

6. F. Auerbach und H. Pick, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **38**, 243 (1911).

7. A. Splittgerber, Vom Wasser, VIII, 2. Teil, S. 173 (1934).

8. J. Tillmans, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl. (1932).

Die Trennung des Bleis von Kupfer, Cadmium und Eisen als Bleichromat.

Von

Dipl.-Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich-Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Direktor István Szanyi.)

[Eingegangen am 19. November 1942.]

Das Blei läßt sich als Bleichromat genau, schnell und einfach bestimmen. Diese Bestimmungsart ist der Sulfatmethode an Schnelligkeit und Einfachheit überlegen. Ein genaues Ergebnis kann der weniger Geübte mit der Chromatmethode viel leichter erzielen als mit der Sulfatmethode. Dies gab mir den Anlaß, das Blei neben Kupfer, Cadmium und Eisen als Chromat zu bestimmen.

Die Trennung des Bleis von Kupfer und Cadmium wird in folgender Weise ausgeführt:

Die etwa 100 *ccm* betragende, ganz schwach salpetersaure Lösung, die die genannten Metalle als Nitrate oder Acetate, nicht aber als Chloride enthält, wird mit einigen Kubikzentimetern 2 n-Natrium- oder Ammoniumacetatlösung versetzt und mit 3—5 *ccm* 2 n-Essigsäure angesäuert. Die Lösung wird sodann zum Sieden erhitzt und siedend mit einer 1%igen Kaliumchromatlösung[1]) tropfenweise versetzt. Nach vollständigem Abkühlen sammelt man den Niederschlag in einem Schottschen Filtertiegel 1 G 4 und wäscht ihn mit 1%iger Essigsäure einigemal aus. Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird als $PbCrO_4$ gewogen. Hat man den Niederschlag zuletzt mit etwas Alkohol und Äther gewaschen, so wird die Gewichtskonstanz in ½ Stde. sicher erreicht.

Zwecks Bestimmung des Kupfers und Cadmiums versetzt man das Filtrat mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und 5 bis 6 Tropfen 35—40%iger Formalinlösung. Nach etwa ½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist der Chromatüberschuß vollkommen reduziert. Die Bestimmung des Kupfers kann in der auf etwa 100—150 *ccm* eingeengten Lösung elektrolytisch erfolgen. Will man das Kupfer als Kupfer-I- oder -II-sulfid mit Natriumthiosulfat fällen, so ist eine vorherige Reduktion des Chromats nicht notwendig. Kupfer-I- und -II-sulfid können zu Oxyd verglüht und das Kupfer kann als CuO gewogen werden. Nach eigener Erfahrung lassen sich die beiden Sulfide des Kupfers zu formelgerechtem Oxyd verglühen, wenn die vorliegende Kupfermenge 0,15 *g* nicht wesentlich überschreitet. Das Cadmium wird zweckmäßig nach F. P. Treadwell[2])

[1]) 10 *ccm* dieser Lösung fällen 0,1 *g* Blei. — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 11. Aufl., S. 158 (1923).

aus schwefelsaurer (3—5 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm*), bis zum Sieden erhitzter Lösung als Sulfid gefällt, auf Papierfilter (Schleicher & Schüll Nr. 595) abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Den Niederschlag löst man schließlich mit heißer Salzsäure (1:1) und bestimmt das Cadmium als $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ oder als $Cd_2P_2O_7$. Zu diesem Zweck wird die salzsaure Lösung eingedampft und der Rückstand gelöst. Will man das Cadmium als $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ bestimmen, so fügt man der durch kolloidalen Schwefel etwas getrübten Lösung vor dem Eindampfen etwas Bromwasser zu, wodurch der Schwefel oxydiert wird. [Ammoniumsalze stören die Bestimmung als $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ und $Cd_2P_2O_7$ durchaus nicht[1]). $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ kann durch Trocknen bei 100° ohne Krystallwasserverlust, also formelgerecht, erhalten werden[1]).] Das Cadmium kann auch nach meiner Methode[2]) als formelgerechtes Sulfid bestimmt werden, wenn die Menge des Metalls in 100 *ccm* 0,02 *g* nicht wesentlich überschreitet. Hat man in diesem Falle den Chromatüberschuß vorher nicht reduziert, so muß der beigemengte Schwefel, der durch Reduktion des Chromats mit Schwefelwasserstoff entstanden ist, entfernt werden. Der Niederschlag wird zu diesem Zweck im Heizblock nach Stock-Stähler oder in einem ähnlichen Luftbad im Schwefelwasserstoff-Strom 1 Stde. lang bei 270–300° erhitzt und, nach dem Abkühlen im Gasstrom, gewogen.

Bei der Blei-Eisen-Trennung ist eine höhere Essigsäurekonzentration notwendig, damit kein basisches Eisenacetat ausfällt. Die ganz schwach salpetersaure, etwa 100 *ccm* betragende Lösung soll 5 *ccm* Eisessig und 5 *ccm* 2 n-Alkaliacetatlösung enthalten. Fällung, Filtration und Waschen erfolgen in der oben angegebenen Weise, der Niederschlag kann jedoch erst am anderen Tage filtriert werden, da das Bleichromat aus dieser etwas stärkeren Essigsäure nur nach mehreren Stunden vollkommen ausfällt.

Die Ergebnisse der Blei-Kupfer-, Blei-Cadmium- und Blei-Eisen-Trennungen sind in den Tabellen I, II und III (S. 372) zusammengefaßt. Die Blei- und Kupfer-Stammlösungen wurden durch Auflösen von metallischem Kupfer und Blei „zur Analyse" von Merck, denen eine hohe Reinheit zukommt, in Salpetersäure gewonnen. Das Cadmium wurde als Cadmiumacetat „zur Analyse" von Merck verwendet, dessen Cadmiumgehalt analytisch (als $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$) kontrolliert und im Mittel von drei Bestimmungen zu 42,15% statt des berechneten Wertes von 42,18% gefunden wurde. Das Eisen wurde als EisenII-nitrat „zur Analyse" von Merck verwendet.

Wie die Werte der Tabellen zeigen, sind die Resultate alle recht gut. Das Cadmium wurde als CdS, das Kupfer bei ungefähr 0,1 *g* als CuO, bei etwa 0,2 *g* elektrolytisch bestimmt.

[1]) Diese Feststellungen stammen von L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, I, 466 (1921) und können auch auf Grund eigener Erfahrungen bestätigt werden. — [2]) Diese Ztschrft. **121**, 348 (1941).

Tabelle I.

Blei-Kupfer-Trennungen (Blei als $PbCrO_4$).

Eingewogen Pb *g*	Gefunden Pb *g*	Differenz *mg*	Eingewogen Cu *g*	Gefunden Cu *g*	Differenz *mg*
0,1008	0,1004	— 0,4	0,0980	0,0985	+ 0,5
0,1008	0,1003	— 0,5	0,0980	0,0981	+ 0,1
0,1008	0,1005	— 0,3	0,1960	0,1959	— 0,1
0,1008	0,1003	— 0,5	0,1960	0,1960	± 0
0,1008	0,1004	— 0,4	0,1960	0,1962	+ 0,2
0,2016	0,2016	± 0,0	0,0980	—	—
0,2016	0,2013	— 0,3	0,0980	0,0980	± 0

Tabelle II.

Blei-Cadmium-Trennungen (Blei als $PbCrO_4$).

Eingewogen Pb *g*	Gefunden Pb *g*	Differenz *mg*	Eingewogen Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
0,1012	0,1010	— 0,2	0,0507	0,0517	+ 1,0
0,1012	0,1012	± 0,0	0,0507	0,0501	— 0,6
0,2024	0,2025	+ 0,1	0,0507	0,0508	+ 0,1
0,2024	0,2025	+ 0,1	0,0507	0,0507	± 0
0,1012	0,1008	— 0,4	0,1014	0,1013	— 0,1
0,1012	0,1013	+ 0,1	0,1014	0,1013	— 0,1

Tabelle III.

Blei-Eisen-Trennungen (Blei als $PbCrO_4$).

Eingewogen Pb *g*	Gefunden Pb *g*	Differenz *mg*	Eingewogen Fe *g*
0,1008	0,1000*)	— 0,8	0,10
0,1008	0,1005	— 0,3	0,10
0,1008	0,1003	— 0,5	0,10
0,2016	0,2013	— 0,3	0,10
0,2016	0,2013	— 0,3	0,10

*) In diesem Falle wurde das Bleichromat bald nach der Fällung filtriert.

Über die Bestimmung des Cadmiums als $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ wird besonders berichtet.

Bemerkung zu unserer Arbeit „Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen“[1]).

Von

Margot Goehring und Ilse Darge.

[Eingegangen am 15. Februar 1943].

A. Bahrdt[2]) hat gezeigt, daß es möglich ist, Schwefelsäure und Sulfat-Ion in Trink- und Gebrauchswasser nach dem Palmitatverfahren maßanalytisch zu bestimmen, wenn man die Erdalkalimetall-Ionen vorher durch Filtration über Permutit entfernt; später empfahl auch O. Samuelson die Anwendung von Organopermutiten (Organolithen) bei der Sulfatbestimmung. Ihm gelang so die alkalimetrische Titration der Schwefelsäure in reinem Aluminiumsulfat nach dem Abtrennen des Aluminiums mit Organolith[3]) und die Titration bei Anwesenheit von anderen Kationen[4]). Während es Samuelson früher nicht geglückt war, Sulfat z. B. von Chrom III-Ionen vollständig zu trennen, beschreibt er in einer neueren Arbeit[5]) auch diese Trennung und die Anwendung seines Organolithverfahrens auf die gewichtsanalytische Sulfatbestimmung bei Gegenwart störender Kationen. Auf diese Mitteilung von Samuelson können wir leider erst jetzt hinweisen, da uns das Original nicht zugänglich ist und das Referat darüber im Chemischen Zentralblatt erst erschien, nachdem unsere Veröffentlichung bereits gedruckt war.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Destillation, Extraktion, Sublimation. Eine neue Destillationskolonne beschreibt E. H. Parke[6]). Der Destillationsaufsatz (Gesamthöhe 220 *mm*, Rohrdurchmesser 22 *mm*) hat zwei Kugeln von 35 *mm* äußerem Durchmesser (dazwischen eine 20 *mm* lange Einschnürung von 10 *mm* Durchmesser); der Abstand der oberen Kugel vom oberen Ende der Kolonne beträgt 80 *mm*, der Abstand des Ansatzrohres (mit einem Winkel von 70°, Länge 150 mm, Durchmesser 6 *mm*) 40 *mm*. Der Aufsatz wird zweckmäßig aus Pyrexglas hergestellt.

---

[1]) Diese Ztschrft. **125**, 180 (1943). — [2]) Diese Ztschrft. **70**, 109 (1927). — [3]) Svensk. kem. Tidskr. **51**, 195 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 918 (1940). — [4]) Svensk. kem. Tidskr. **52**, 115 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3520 (1940). — [5]) Svensk. kem. Tidskr. **54** 124 (1942); durch Chem. Zentrbl. **114**, I, 307 (1943). — [6]) Journ. chem. Educat. **15**, 83 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 731 (1939).

Untersuchungen über Kugelfüllungen für Laboratoriumsrektifizierkolonnen haben A. R. Glasgow und S. T. Schicktanz[1]) ausgeführt.

Ein kleines Gerät zur Destillation im Vakuum und unter Atmosphärendruck beschreiben Josselin und Sousque[2]) und empfehlen zur Vermeidung des Schäumens bei der Destillation das Einsetzen einer nach unten verjüngten Glasspirale in den Hals des Destillierkolbens. Kurz unterhalb des Ablaufrohres ist die Weite der Spirale dem Innendurchmesser des Kolbenhalses angepaßt, in tieferen Teilen wird der Durchmesser der Spirale stetig enger, die Spitze ragt ein wenig in den oberen Teil des Destillationskolbens hinein.

Einen Mikro-Extraktionsapparat und einen Mikroscheidetrichter hat B. L. Browning[3]) beschrieben. Der Mikroextraktor ist aus einem Normalschliff Nr. 20 hergestellt, an den der Kühler oben angeschmolzen ist (Abb. 36). Man bringt das zu extrahierende Material in einen Jenaer Frittglastrichter 30 a G3, in den das kondensierte Lösungsmittel hineintropft. Man erhält eine intermittierende Extraktion, indem man die Destillationsgeschwindigkeit so einstellt, daß 1 Tropfen unten durch den Trichter abläuft, ehe der nächste Tropfen oben in den Trichter hineinfällt. Der Trichter wird durch einen Glasuntersatz mit kleinen Öhren, die über das obere Ende der unteren Schliffverbindung passen, an seiner Stelle gehalten. Man bringt das Lösungsmittel in Glashütchen mit flachem Boden von 10 *mm* innerem Durchmesser und 45 *mm* Gesamthöhe. 1 *ccm* Lösungsmittel genügt zur Extraktion. Nach Beendigung der Extraktion nimmt man den Kühler ab und verdampft rasch das Lösungsmittel. Man kann dann entweder das extrahierte Material im Jenaer Trichter oder den Extrakt im Glashütchen wägen. Niedrigere Hütchen sind unzweckmäßig, da harzige Lösungen dazu neigen, über den Rand zu kriechen. Verluste können durch Verdampfung oder Undichtigkeit des Glasschliffs entstehen; man kann sie verringern durch Nachschleifen des Schliffes oder indem man die Schliffstelle mit einem darum gewickelten Heizwiderstandsdraht erwärmt[4]). Für Zeiträume bis zu 1 Stde. Extraktionsdauer ist die ursprüngliche Menge an Lösungsmittel ohne diese Hilfsmittel ausreichend. Will man nur am Rückflußkühler erhitzen, wie bei

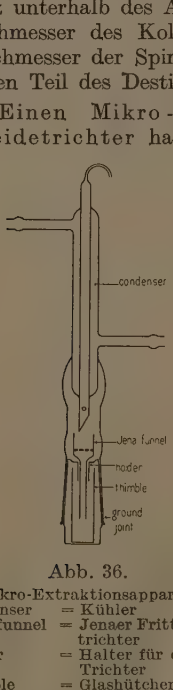


Abb. 36.

Mikro-Extraktionsapparat.
condenser = Kühler
Jena funnel = Jenaer Frittglastrichter
holder = Halter für den Trichter
thimble = Glashütchen
ground joint = Schliffverbindung

[1]) Journ. res. Nat. Bur. Standards **19**, 593 (1937). — [2]) Documentat. Sci. **6**, 113 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3781 (1937). — [3]) Mikrochemie **26**, 54 (1939). — [4]) L. Titus und V. W. Meloche, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 286 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 48 (1934).

der Verseifung eines Rückstandes nach der Wägung, so kann man den Apparat ohne den Jenaer Trichter benutzen. — Der Mikroscheidetrichter (Abb. 37) vermeidet alle Glasstopfen und Hähne. Alle Flüssigkeiten werden durch die Spitze weggenommen oder eingeführt. Mittels eines Gummischlauches am oberen Ende und Saugen mit dem Munde bewegt und regelt man durch Druck und Saugen die Flüssigkeit. Schüttelt man z. B. eine Wasser-Äther-Mischung aus, so saugt man beide nacheinander ein, schüttelt oder dreht wie gewöhnlich und treibt nach Klärung und Trennung der Schichten das Wasser durch Druck auf den Gummischlauch bis zum letzten Tropfen heraus, wobei man die Trennungsschicht stets beobachten kann; wenn man mit der Spitze dann das Aufnahmegefäß von der Seite her berührt, kann man das Wasser ohne Ätherverlust entfernen. Läßt man sodann mit dem Druck nach, so steigt die Ätherschicht in die Kugel zurück, wo sie anschließend abermals mit Wasser ausgeschüttelt werden kann. Man kann unter Benutzung des oben beschriebenen Extraktors Veresterungen, Verseifungen und Extraktionen mit 1—5 *mg* Substanz ausführen.

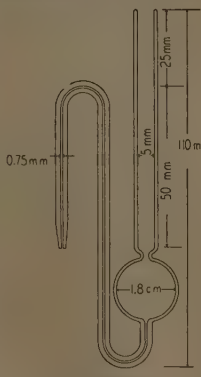


Abb. 37.
Mikroscheidetrichter.

Einen neuen Apparat zur Mikrosublimation schlagen B. L. Clarke und H. W. Hermance[1]) vor. Ein zylindrischer Heizblock aus Duraluminium ist zu einer Spule ausgebildet, die die Heizwicklung aus Chromnickeldraht trägt. Diese Wicklungen sind in der Mitte mit Anschlüssen versehen, so daß man die beiden Abteilungen hintereinander oder parallel schalten kann und so zwei Heizstufen erhält. Der Heizblock trägt oben einen Kühlblock von gleichem Durchmesser. Beide Blöcke sind durch zwei Führungsstangen verbunden, so daß der obere Block in diesen Führungen gleitet und die Bewegung entlang der Mittelachse gesichert ist. Ein dickwandiger Glasring, der oben und unten sorgfältig eben geschliffen ist (zuletzt mit Carborundum), trennt den Heiz- und den Kühlblock und ist in je eine 2 *mm* tiefe und 3 *mm* breite Rinne in beiden Blöcken so dicht eingeschliffen, daß der Apparat absolut luftdicht zusammengesetzt werden kann. Der Kühlblock ist durch Rohranschlüsse mit einer Wasser- oder Luftleitung verbunden, so daß man dadurch den Glasstreifen, der das Sublimat aufnehmen soll, kühlen kann. Die Sublimationskammer ist beweglich und paßt in eine Kolbenvorrichtung im Heizblock; eine Feder, die gegen diesen Kolben wirkt, drückt die Sublimationskammer aufwärts gegen den gekühlten Glasstreifen. In der Mitte des Heizblocks befindet sich ein passender Hohlraum, in den der dicht passende Kolben, ebenfalls aus Duraluminium, eingesetzt ist. Dieser Kolben ist ausgebohrt und bildet den Aufnahmeraum für die Sublimationsschale, die durch eine in geeigneter Weise angebrachte Feder gegen den

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 50 (1939).

Sublimationsglasstreifen angedrückt wird. Die auswechselbaren Sublimationsschalen, die genau in die Kolbenbohrung passen, haben verschiedene Form für die Aufnahme größerer, kleiner und kleinster Mengen Sublimationsgut, auch mit mehreren Bohrungen nebeneinander. Die Sublimationsschalen stehen etwas aus dem Block hervor, so daß vermieden wird, daß der Kolben die Kühlerteile berühren kann und so Heizverluste durch Wärmeübertragung eintreten können. Außen an dem Kolben, der sich tief in die Bohrung des Heizblockes versenken läßt, sind seichte Längsrinnen angebracht, die einen Wärmeumlauf zu und um den Kolben gestatten. Von einander gegenüberliegenden Punkten im Heizblock oberhalb der Heizwicklung sind zwei Löcher von 6 *mm* Durchmesser bis auf 1—2 *mm* dicht an die innere Bohrung für den Kolben gebohrt, die sich nach außen noch in kurze, etwa 2 *cm* lange Rohrstücke fortsetzen. Die eine dieser Bohrungen nimmt das Thermometer zur Messung der Blockheiztemperatur auf, die andere das Quecksilbergefäß des Thermoregulators. Die beiden Führungsstäbe für den Kühlblock sitzen um 90^0 versetzt zu Thermometer und Thermoregulator und etwa 5 *mm* vom Rand; sie sind gekühlt, um die Wärmeleitung zu verringern. Am Boden des Heizblocks befinden sich kurze Messingstäbe als Füße. Der Kühlblock aus Messing hat an seiner Unterseite eine in der Mittellinie stehende zylindrische Erweiterung, die einen Metallschlitten aufnimmt, auf dem ein Glasstreifen durch eine kleine Federklammer festgehalten wird. Der Schlitten springt ganz wenig über den zurückliegenden Schlitz vor, damit der Glasstreifen an seinen Kanten während des Auf- und Zuschiebens nicht beschädigt und unnötige Wärmeübertragung verhindert wird. Ein Anschlagstift, der in eine Kerbe am hinteren Ende des Schiebers einpaßt, verhindert ein Ausweichen hinter die Mittelstellung. So kann man den Schlitten zur Besichtigung herausnehmen und wieder einsetzen mit der Sicherheit, daß der Glasschieber, den er trägt, wieder genau in seine Stellung zur Sublimationsschale zurückgebracht wird. Ein kleiner Knopf an der vorderen Kante des Schiebers erleichtert das Herausnehmen. Von oben her ist der ganze Kühlblock mit einer weiten Bohrung versehen, die bis auf 2 *mm* über den Schlittenschlitz reicht. Nahe dem oberen Rand des Blocks an einander gegenüberliegenden Punkten sind bis zu dieser Bohrung Löcher gebohrt, die mit dem so geschaffenen Hohlraum in Verbindung stehen und sich nach außen in zwei etwa 2,5 *cm* lange Anschlußröhren für Gummischläuche fortsetzen, durch die man Wasser oder Luft durchleiten kann. Im Inneren des Hohlraumes befindet sich noch eine Scheidewand mit Aussparungen oben und unten, die den Wasser- oder Luftstrom zwingen, auf möglichst langem Weg größte Kühlwirkung auszuüben. Die Bohrung ist oben durch einen stöpselförmigen eingeschraubten Handgriff aus Bakelit oder Hartgummi verschlossen, der die beiden durch die Scheidewand von einander getrennten Abteilungen nach oben abschließt. Eine Bohrung von 6 *mm* Durchmesser, die von oben in den Hohlraum hineinreicht, da wo die Kühlflüssigkeit abläuft, nimmt ein Thermometer auf, um die Temperatur des abfließenden Kühlmittels zu messen; eine schmale

Ausweitung außen an dieser Bohrung dient zur Aufnahme eines Gummiringes zum Abdichten des Thermometers. Eine weitere Bohrung im Deckel, dicht neben der Dichtungsrinne für den Glaszylinder, die sich nach außen in ein gebogenes Rohr fortsetzt, dient zum Anschluß eines Saugschlauches, um nach dem Zusammensetzen des Apparates Luftleere zu erzeugen. — Der benutzte Thermoregulator muß so beschaffen sein, daß er in sehr weiten Grenzen benutzbar ist. Deshalb ist sein Quecksilbergefäß mit einer Stellvorrichtung versehen, die mit einer Kolbenvorrichtung mit Schraubenspindel wie bei einer Subkutanspritze gestattet, den Quecksilberstand nach Bedarf zu heben oder zu senken. — Die Handhabung ist ganz einfach; man hebt den Kühlblock, nimmt den Glaszylinder ab, zieht den Schlitten heraus, setzt das gut gereinigte Mikroskopierdeckglas ein, wozu man sich am besten eine Marke am Schlitten anbringt, füllt den zu sublimierenden Körper in die Schale und setzt diese an ihre Stelle im Heizblock; dann setzt man den Glasring wieder an seine Stelle, wobei man sich hütet, Substanz in die Dichtungsrinne fallen zu lassen, läßt den Kühlblock herab, bis er auf dem Glasring aufsitzt, beginnt dann mit dem Luftleermachen und dreht dabei mit den Fingern den Ring hin und her, damit sich der Ring dicht in die Rinne hineinsetzt. Darauf schaltet man den Heizstrom und die Kühlung ein. Das Verfahren schließt man ab, indem man einfach das Vakuum aufhebt und den Kühlblock wegnimmt. Dabei steigt durch die Wirkung der Feder der Kolben aus dem Block aufwärts und die Temperatur sinkt rasch. Drückt man dann mit dem Zeigefinger den Kolben wieder abwärts und setzt wieder eine gefüllte Schale ein, so kann man sofort eine abermalige Sublimation beginnen, ohne daß man den Block abkühlen müßte. — Abbildungen des Apparates, ein Schaltungsschema sowie ausführliche Einzelheiten sind in der Originalarbeit einzusehen.

Ein Halbmikrosublimationsapparat wird von C. M. Marberg[1]) beschrieben. Er hat folgende Vorteile gegenüber anderen Konstruktionen: a) Man kann für die verdichtenden Flächen niedrige Temperaturen anwenden, da man den Kühler mit Kohlendioxyd, flüssigem Ammoniak oder flüssiger Luft kühlen kann. b) Alle Schliffverbindungen einschließlich des Glashahns sind auswechselbar, und der den Hahn tragende Teil kann an die Hochvakuumleitung angeschmolzen werden und an seiner Stelle bleiben, da er weder mit dem Rohmaterial noch mit dem Sublimat in Berührung kommt. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner.

Silber. „Nachweis und Bestimmung des Silbers auf mikrochemischem Wege mit Hilfe von mit reduzierenden Lösungen getränktem Filtrierpapier" betitelt sich eine Veröffentlichung von

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 1509 (1939).

N. D. Costeanu[1]). Das Arbeitsprinzip der vorliegenden Methode, die Erzeugung von charakteristischen Farbflecken auf Filtrierpapierstreifen, die mit geeigneten Reagenzien imprägniert werden, wurde vom gleichen Verfasser bereits früher[2]) zum Nachweis und zur Bestimmung anderer Metalle vorgeschlagen. Im vorliegenden Falle tränkt man die Filtrierpapierstreifen mit anorganischen oder organischen Reduktionsmitteln und trocknet sie. Beim Aufbringen eines Mikrotropfens der Probelösung entsteht ein Farbfleck von bestimmter Stärke und charakteristischem Aussehen, der mit einer Vergleichsskala von Flecken verglichen wird, die mit Standardlösungen hergestellt werden.

Als Reduktionsmittel werden insbesondere EisenIIIammoniumcitrat, Phenylhydrazin, Hydrochinon und Formaldehyd empfohlen. Aus Lichtbildern von Vergleichsreihen, die vom Verfasser der Arbeit beigegeben worden sind, ist jedoch ersichtlich, daß auch Gallussäure und Gummi arabicum mit Vorteil angewendet werden können. Man legt die Filtrierpapierstreifen in die gesättigten Lösungen der genannten Reagenzien (Achtung auf anhaftende Luftbläschen!), so daß die Streifen vollständig von der Flüssigkeit bedeckt werden. Nach einigem Bewegen in der Lösung gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und läßt die Streifen in der gleichen Schale an der Luft trocknen. Nun stellt man sich eine Reihe von Standardlösungen her, indem man abgestufte Mengen von Silbernitrat in Lösung bringt. Die Gehalte der Lösungen sind so zu wählen, daß diese im Kubikzentimeter 1,0, 0,5, 0,1, 0,05 und 0,01 *mg* Silber enthalten. Zur Herstellung der Vergleichsskalen bringt man dann mittels eines Tropfröhrchens je 1 Tropfen von jeder der Standardlösungen auf die imprägnierten Filtrierpapierstreifen. Man erhält auf diese Weise Vergleichsreihen von kreisrunden Flecken, die für die genannten Gehaltsstufen eine sehr gute Unterscheidungsmöglichkeit bieten. Da das Volumen eines mit dem Tropfröhrchen aufgebrachten Tropfens mit etwa einem Viertelkubikzentimeter anzunehmen ist, so liegt die Erfassungsgrenze bei etwa 0,0025 γ Ag. Wie aus der Betrachtung der vom Verfasser beigegebenen Lichtbilder zu entnehmen ist, können Silbergehalte in den angegebenen Gehaltsstufen deutlich voneinander unterschieden werden. Dazwischenliegende Konzentrationen sind bestenfalls nur bei den höheren Gehaltsstufen abschätzbar. Somit liegt die Genauigkeit des Verfahrens als quantitative Bestimmungsmethode im besten Falle bei etwa $\pm$ 50% der eingesetzten Silbermenge. Daß das Verfahren, entgegen dem Vorschlage des Verfassers, nicht zur Silberbestimmung in Edelmetallegierungen geeignet ist, liegt auf der Hand. Im übrigen muß bei Gegenwart anderer störender Metalle (übrige Edelmetalle!) der Bestimmung eine Trennung des Silbers von diesen Bestandteilen vorangehen. Die Endbestimmung hat aus der reinen, salpetersauren Metallsalzlösung zu erfolgen.

Ein neues Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung des Silbers wurde von H. G. Krainick[3]) ausgearbeitet. Bei Einhaltung bestimmter Arbeitsvorschriften gelingt es, die bekannte Fällung

[1]) Mikrochemie **26**, 170 (1939). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 136, 236 (1938); vgl. diese Ztschrft. **122**, 224, 297 (1941). — [3]) Mikrochemie **26**, 158 (1939).

des Silbers als Chromat zur Herstellung einer kolloidalen Farblösung zu verwerten. Nach den Angaben des Verfassers erhält man durch Zusammenmischen einer verdünnten wäßrigen Kaliumchromatlösung mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat in Methanol, Äthanol, n-Propanol oder Aceton stabile, intensiv gefärbte Sole, die zu einem colorimetrischen bzw. photometrischen Vergleich herangezogen werden können. Die Farbreaktion gehorcht auch streng dem Lambert-Beerschen Gesetz, wenn die nachstehenden Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Versuchsbedingungen. Von grundlegender Bedeutung ist das Verteilungsverhältnis zwischen der wäßrigen Phase und der Phase des organischen Lösungsmittels. Es ergaben sich folgende Mischungsverhältnisse als am günstigsten: 5,5 Teile Wasser + 4,5 Teile Methanol; 4,0 Teile Wasser + 6,0 Teile Äthanol; 3,5 Teile Wasser + 6,5 Teile n-Propanol; 4,0 Teile Wasser + 6,0 Teile Aceton. Weiter ist es für die Vollständigkeit der Fällungsreaktion sowie für die Stabilität und den Dispersitätsgrad des Farbsoles wichtig, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Gemisches innerhalb gewisser Grenzen zu halten. Es erwies sich, daß der p_H-Wert der Gesamtmischung zwischen 7 und 6,4 liegen muß. Für die Erzielung eines stabilen, hochdispersen Sols sind ferner auch die Silber- und die Chromatkonzentration von Bedeutung. So soll die Silberkonzentration 5,4 *mg*-% Ag nicht wesentlich überschreiten, während für die Chromatkonzentration 50 *mg*-% K_2CrO_4 sich als am günstigsten erwiesen. Die bestimmbare Silberkonzentration hat nach unten ihre Grenzen und kann nicht unter 1,08 *mg*-% Ag betragen, da sonst die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nicht mehr gewährleistet ist. Weitere Bedingungen, die eingehalten werden müssen, sind noch möglichster Lichtschutz der Lösungen beim Arbeiten, Kühlung der beiden Lösungen vor dem Vermischen (da es sich um eine exotherme Mischreaktion handelt) und Verwendung zweckmäßig dimensionierter Küvetten, entsprechend den zu erwartenden Silbergehalten. Letztlich sei noch auf die für Kolloidreaktionen selbstverständliche, möglichste Reinheit aller verwendeten Chemikalien hingewiesen.

Arbeitsvorschrift. In der zu untersuchenden Probe muß das Silber als Nitrat vorliegen. Als solches ist es bei den vorliegenden Konzentrationen in Äthanol oder einem der anderen oben genannten organischen Lösungsmittel hinreichend löslich. Die Probelösung, wie sie zur photometrischen Bestimmung gelangt, hat eine Auflösung des Silbersalzes in mindestens 90%igem Äthanol (reinst) zu sein. Man bringt 4 *ccm* davon in einen 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben, der zum Schutze gegen Licht aus braunem Glas besteht oder mit schwarzem Papier oder Lack überzogen ist, und kühlt die Lösung in Eiswasser ab. Dann mißt man 6 *ccm* einer 0,1%igen Kaliumchromatlösung (Kaliumchromat analysenrein) in ein zweites ebensolches Kölbchen und kühlt ebenfalls in Eiswasser. Hierauf fügt man die Chromatlösung in schnellem Guß unter kräftigem Umschwenken zur Probelösung und schüttelt dann noch etwa 1 Min. lang. Nachdem das Gemisch Zimmertemperatur angenommen hat, photometriert man die Farblösung in einem Pulfrich-Photometer unter Vorschalten des

Absorptionsfilters S 47[1]) gegen eine Vergleichslösung, die man sich jedesmal durch Zusammenmischen von 4 *ccm* 90%igem Äthanol und 6 *ccm* der Kaliumchromatlösung frisch nach dem obigen Rezept hergestellt hat. Der Vergleichsfehler, der dadurch entsteht, daß ein geringer Anteil des Chromats für die Fällungsreaktion verbraucht wird, liegt innerhalb des photometrischen Ablesefehlers und kann vernachlässigt werden. Den Silbergehalt kann man dann, wie bekannt, entweder aus einer Eichkurve ablesen, bei der die Silberkonzentration in *mg*-% gegen den Extinktionskoeffizienten (k) aufgetragen ist, oder man errechnet ihn aus der Formel: $c = k \cdot F$, wobei c die Konzentration an Ag (*mg*-%), k den Extinktionskoeffizienten und F einen Faktor bezeichnet. Für Äthanol als organisches Lösungsmittel ist F gleich 5,561. Bezüglich der verwendeten Küvetten ist noch zu sagen, daß man im allgemeinen solche von einer Schichtdicke von 10 *mm* verwenden wird. Für besonders stark gefärbte Sole wählt man jedoch besser solche von 5 *mm* Schichtdicke und für besonders schwach gefärbte Sole solche von 20 *mm* Schichtdicke.

Die obige Arbeitsvorschrift gilt für die Verwendung von Äthanol als organisches Lösungsmittel für das Silbersalz. Benutzt man ein anderes der eingangs genannten Lösungsmittel, so ist selbstverständlich ein anderes Mischungsverhältnis für die beiden Flüssigkeitsphasen entsprechend den oben angegebenen optimalen Mischungsverhältnissen zu wählen. Für die Ermittlung des Silbergehaltes ist bei Verwendung von Methanol und Aceton-Silberlösungen der Berechnungsfaktor F der gleiche wie bei der Verwendung von Äthanol. Im Falle des n-Propanols jedoch ist F gleich 5,960 (geringere Empfindlichkeit der Farbreaktion!).

An die Stelle des Photometrierens der Farblösung kann selbstverständlich auch ein einfaches Colorimetrieren in einem der üblichen Colorimeter treten. Nach der beschriebenen Arbeitsvorschrift kann man noch 50 γ Ag mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Bei Verwendung von Mikroküvetten lassen sich jedoch noch Silbermengen bis zu 20 γ herunter erfassen. Das vorliegende Verfahren kann auch für die argentometrische Bestimmung der verschiedensten Bestandteile herangezogen werden. Am leichtesten gelingt die Anwendung bei Substanzen, die in den genannten organischen Lösungsmitteln löslich sind. So kann man kleinste Mengen höherer Fettsäuren auf diesem Wege mit großer Genauigkeit bestimmen, indem man in einem aliquoten Teil der überstehenden Lösung das überschüssige Silber nach dem neuen Verfahren ermittelt. Aber auch anorganische Chloride, wie das Natriumchlorid, lassen sich auf ähnliche Weise argentometrisch untersuchen, weil die Löslichkeit des Natriumchlorids in 90%igem Äthanol für die gegebenen Konzentrationen noch ausreicht. Selbst wenn die Fällung des Chlorids nur in wäßriger Lösung möglich ist, kann man sich leicht helfen, indem man das Filtrat der Fällung so weit eindampft, daß sich beim Aufnehmen mit absolutem Alkohol eine 90%ige alkoholische Lösung ergibt.

---

[1]) Nach Angabe des Verfassers kann man auch das Filter S 50 benutzen.

Abschließend sei von seiten des Berichterstatters hervorgehoben, daß der Verfasser seine Versuche anscheinend nur mit reinem Silbersalz und Kaliumchromat angestellt hat. Die Frage der Beeinflussung der kolloidalen Farbreaktion durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Elektrolyte wurde nicht angeschnitten. R. Reissner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

Hanna Schmidt.

Untersuchung von Marmelade. Mit der Zusammensetzung einiger Marmeladenfrüchte und der Bestimmung des Fruchtgehaltes von Marmeladen haben sich C. L. Hinton und T. Macara[1]) befaßt. In umfangreichen Tabellen werden die Untersuchungsergebnisse aufgeführt, die die Grundlage für eine Fruchtgehaltsberechnung aus Bleizahl und Gesamtsäure, wie sie in einer früheren Veröffentlichung[2]) angegeben worden ist, bilden sollen.

Durchschnittswerte für den Gesamtsäuregehalt und die Bleizahl.

	Gesamtsäure %	Wasser-Bleizahl für 1% Gesamtsäure	Aceton-Bleizahl für 1% Gesamtsäure
Stachelbeeren . . .	2,37	10,36	15,4
Erdbeeren	1,31	12,68	15,31
Himbeeren	2,07	13,36	15,34
Johannisbeeren (rot)	2,87	13,46	16,25
„ (schwarz)	3,86	13,47	16,25
Brombeeren	1,51	9,22	15,4
Aprikosen	2,20	10,6	14,9

Als Verbesserung der Bleizahlbestimmungsmethode wird vorgeschlagen, die Marmeladenlösung nicht durch Filterpapier, sondern durch grobes Leinen oder durch ein 30-Maschen-Sieb zu filtrieren. Im Filtrat soll zunächst eine rohe Bestimmung des Bleis mit Ammoniummolybdat durchgeführt werden. Bei der Wiederholung wird dann nur bis kurz an den zu erwartenden Endpunkt titriert, erhitzt, abfiltriert und nachgewaschen. Das Filtrat samt Waschwasser wird dann nach nochmaligem Erhitzen vollends zu Ende titriert. Bei Anwesenheit von Sulfat wird von der verbrauchten Bleiacetatmenge ein bestimmter Wert abgezogen, der aus folgender Tabelle zu entnehmen ist.

---

[1]) Analyst **65**, 540 (1940). — [2]) Analyst **59**, 248 (1934); siehe auch C. L. Hinton, vgl. diese Ztschrft. **102**, 56 (1935).

Sulfat als K_2SO_4 im pektinfreien Filtrat *g*	Abzuziehender Wert *ccm*
0,01	0,1
0,02	0,2
0,03	0,3
0,05	0,4
0,07	0,5
0,10	0,6

Vorschläge zur einheitlichen Untersuchung von Marmeladen bringt A. Herzer[1]). Der Verfasser gibt einen Untersuchungsgang an Hand der gebräuchlichen Methoden, die er teilweise einer Verbesserung unterzieht. So korrigiert er den nach der Pyknometermethode erhaltenen Extraktgehalt, indem er das Volumen des Unlöslichen in Rechnung setzt. In ein 100 *ccm*-Meßkölbchen wird der zehnte Teil des Prozentgehaltes des Unlöslichen in Grammen gegeben und aus einer Bürette auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter von 100 *ccm* ergibt das Volumen des Unslöslichen n der 10%igen Grundlösung (Extrakt = E). Den korrigierten Extraktgehalt E_k berechnet man nach der Großfeldschen Formel:

$$E_k = \left(1 - \frac{n}{100}\right) E.$$

Für den Säuregehalt kann ein bestimmter Wert, nämlich

für 0,5% Säure 0,0002
„ 1,0% „ 0,0004
„ 1,5% „ 0,0006

entsprechend der Extrakttabelle nach Windisch abgezogen werden. Die Berechnung des Stärkesirups aus Polarisation und Extrakt nimmt der Verfasser nach den Formeln von J. Großfeld[2]) und A. Rinck[3]) vor. Bei Gegenwart von Stärkesirup korrigiert der Verfasser den gravimetrisch bestimmten Zuckergehalt nach der Formel

$$S = G \,.\, 0{,}38 \,.\, St.$$

(S = stärkesirupfreier Gesamtzucker als Saccharose, G = Gesamtzucker als Saccharose, St = wasserhaltiger Stärkesirup.)

Nach den Beobachtungen des Verfassers erhöhen sich die bei der Stärkesirupbestimmung gefundenen Werte bei Anwesenheit von Pektin. Da diese Beeinflussung nach den angegebenen Versuchen nicht zu umgehen ist, wird darauf hingewiesen, daß bei geringfügigem Überschreiten der Fehlergrenze von Beanstandungen abgesehen werden sollte.

Hanna Schmidt.

Untersuchung von Zuckerwaren. Mit der Fettbestimmung in Milch- und Sahnekaramellen beschäftigen sich G. Heuser und

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **81**, 312 (1941). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **42**, 372 (1921); vgl. diese Ztschrft. **83**, 67 (1931). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 511, 515 (1934).

E. Krapohl[1]). Die Verfasser unterziehen die Methode von J. Kuhlmann und J. Großfeld[2]) in der Abänderung von W. Stoldt[3]) einer ergänzenden Nachprüfung. Sie fällen das Fett-Eiweiß aus der Bonbonlösung mit verschiedenen Reagenzien. Davon empfehlen sie besonders Calciumchlorid und Natronlauge als Fällungsmittel. Die ausgeschiedene Masse filtrieren sie auf ein Sandfilter, das sie durch Aufgabe von geglühtem Seesand auf eine in einem Trichter von 10 *cm* Durchmesser befindliche feinlochige Siebplatte von 5 *cm* Durchmesser herstellen. Zum Aufschluß der Fett-Eiweiß-Masse verwenden sie 25%ige Salzsäure mit einem Zusatz von 0,75% Wasserstoffperoxyd und extrahieren mit Trichloräthylen. Diese Arbeitsweise schlagen die Verfasser auch zur Fettbestimmung in anderen Lebensmitteln vor. Falls man allerdings eine Butterfettbestimmung anschließen möchte, scheint der Aufschluß mit wasserstoffperoxydhaltiger Salzsäure nicht vorteilhaft zu sein, da die Verfasser eine Abweichung der Kennzahlen der auf diese Weise erhaltenen Fette von den nach der Großfeld-Extraktionsmethode gewonnenen feststellen.

Mit dem Gehalt von gebrannten Mandeln, Krokant und ähnlichen Zuckerwaren an Samenkernen und mit der gewichtsmäßigen Bestimmung dieses Gehaltes hat sich H. Fincke[4]) beschäftigt. Der Verfasser zeigt zwei Wege zur mengenmäßigen Bestimmung dieses Gehaltes. Bei nicht zu stark zerkleinerten Samenkernen löst er sie mit warmem Wasser aus der Zuckermasse heraus, trocknet sie 24 Stdn. bei 50° und 4 Stdn. bei 120° und rechnet die gefundene Trockenmasse (A) auf lufttrockene samenschalenhaltige Samen (x) um mit Hilfe der Formel:

$$x = \frac{100\,A}{100 - (w + r + s + l)}.$$

Dabei ist w der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Samen (im allgemeinen $w = 5\%$), r der Röstverlust (meist $r = 1\%$), s der etwaige Verlust an Samenschalen (bei Mandeln beträgt s bis zu 10%, bei Haselnüssen s bis zu 3—6%) und l der von der Zerkleinerung abhängige Trockenstoffverlust infolge der Wasserbehandlung, der bei ganzen Mandeln und Nüssen etwa 3% beträgt.

Bei stark zerkleinertem Material errechnet der Verfasser den Samenkerngehalt aus dem Fettgehalt, indem er den Mindestölgehalt der Mandeln mit 51% und den der Nüsse mit 59% annimmt.

Hanna Schmidt.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Kainrath.

Literatur. L. Medicus, Einleitung in die chemische Analyse, 2. Heft: Kurze Anleitung zur Maßanalyse. Zwölfte, verbesserte

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **82**, 145 (1941). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **50**, 346 (1925); vgl. diese Ztschrft. **71**, 155 (1927). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **77**, 142 (1939). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **79**, 177 (1940).

Auflage, bearbeitet von W. Poethke, XII, 228 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis brosch. RM. 6.—.

Mit Recht schreibt W. Böttger in seinem Geleitwort: „Durch die Umgestaltung des Bandes von L. Medicus über Maßanalyse ist dieses Buch zu neuem Leben gebracht worden. Es ist zwar in bezug auf Einzelheiten des Inhalts nur wenig von der früheren Fassung übrig geblieben. Aber hinsichtlich der Aufgabenstellung deckt sich die vorliegende Bearbeitung des Themas durchaus mit dem, was der Schöpfer der „Kurzen Anleitungen zur Analyse" im Sinne gehabt hat. Der Verfasser der 12. Auflage, Herr Dozent Dr. habil. Walter Poethke, hat die Begründung der maßanalytischen Maßnahmen berechtigterweise auf die Basis gestellt, die durch die Lehren der Physikalischen Chemie gegeben ist. Es ist ihm dabei gleichwohl gelungen, die Richtung, die in den Medicusschen Büchern seit jeher befolgt worden ist, zu wahren, nämlich den Standpunkt beizubehalten, daß das Buch in erster Linie dem Leser ein zuverlässiger Berater über die von der Theorie unabhängigen Tatbestände sein soll." Es ist also nicht etwa eine neue Auflage anzuzeigen, sondern ein neues Buch. Die Einleitung behandelt das Wesen der Maßanalyse, Normallösungen, Urtitersubstanzen und Meßgeräte. Dann folgen drei große Abschnitte über Acidimetrie und Alkalimetrie, über Oxydations- und Reduktionsanalyse und über Fällungsanalyse. Die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Maßanalyse dienen, sind in klarer und verständlicher Weise gegeben. Neben allgemein interessierenden Methoden finden sich namentlich für die Pharmazie wichtige Verfahren. Es werden auch die maßanalytischen Verfahren des DAB. VI und des Ergänzungsbuches dazu besprochen.

Der „Medicus" verdient im neuen Gewand weitgehende Beachtung

R. Fresenius.

Einen systematischen Plan der Erkennung von Alkaloiden gibt. K. E. Jackson[1]). Der Verfasser hat sich der Mühe unterzogen, bekannte Reaktionen sowie ihre Abänderungen und neue Farbreaktionen mit einfachen Reagenzien von 42 der wichtigsten Alkaloide in einer übersichtlichen Tabelle zusammenzustellen. Die Reaktionen werden, soweit nichts anderes vermerkt ist, mit wenigen Milligrammen der Probe und einigen Kubikzentimetern der Reagenslösung bei Raumtemperatur ausgeführt. Einzelheiten können dem Original entnommen werden. P. Kainrath.

Eine sehr einfache und charakteristische Mikroreaktion auf Chinin beschreibt G. Denigès[2]). Man bringt 1 *mg* der Probe auf einen Objektträger und löst in 1 Tropfen 0,5 n-Schwefelsäure. Zur klaren Flüssigkeit setzt man die gleiche Menge einer 10%igen Natriumacetatlösung (10 *g* kryst. Natriumacetat zu 100 *ccm* in Wasser lösen). Beim Reiben mit einem Glasstäbchen entstehen lange Krystallnadeln des basischen Chininsulfats.

P. Kainrath.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 380 (1938). — [2]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **76**, 121 (1938).

Seite

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Destillation, Extraktion, Sublimation (E. H. Parke. A. R. Glasgow und S. T. Schicktanz. Josselin und Sousque. B. L. Browning. B. L. Clarke und H. W. Hermance. C. M. Marberg) (mit 2 Abbildungen) 373

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Silber (N. D. Costeanu. H. G. Krainick) 377

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Untersuchung von Marmelade (C. L. Hinton und T. Macara. A. Herzer. A. Rinck) 381

Untersuchung von Zuckerwaren (G. Heuser und E. Krapohl. W. Stoldt. H. Fincke) 382

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur (L. Medicus. W. Poethke) 383

Erkennung von Alkaloiden (K. E. Jackson) 384

Mikroreaktion auf Chinin (G. Denigès) 384

Geschlossen am 12. März 1943.

Ferner sind folgende Originalabhandlungen eingegangen:

Dragulescu, C. und **Latiu, E.**, Die konduktometrische Titration des Bleis mit Jodat (eingel. 22. 2. 43).

Dragulescu, C. und **Latiu, E.**, Die potentiometrische Titration des Bleis mit Jodat (eingel. 22. 2. 43).

Latiu, E., Die Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie (eingel. 22. 2. 43).

Spálenka, M., Eine direkte polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung in cyankalischen Lösungen (eingel. 3. 3. 43).

Szabó, Z., Beiträge zur Gasanalyse I. Gasanalyse durch Druckmessung (eingel. 4. 3. 43).

Szabó, Z. und **Soos, J.**, Beiträge zur Gasanalyse II. Die Bestimmung des Acetylens (eingel. 4. 3. 43).

Szabó, Z. und **Soos, J.**, Beiträge zur Gasanalyse III. Die Bestimmung von Äthylen (eingel. 4. 3. 43).

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im März 1943. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Heraeus

QUARZGLAS GESELLSCHAFT M.B.H.

HANAU

Älteste Quarzglasschmelze Deutschlands

ROTOSIL

das undurchsichtige Quarzglas für die Industrie

Säurefest, hitze- u. temperaturwechselbeständig, vollkommen poren- und blasenfreie Innenschicht, größtmögliche Haltbarkeit

GERÄTE UND ROHRE AUS ROTOSIL

für die chemische und elektrotechnische Industrie

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.